

THÈSES

présentées à la

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Charles KOSZTOLANYI

Première Thèse :

***Activation des Filaments en vue de l'Augmentation
de l'Emission Thermoionique du Plomb pour la
Détermination de l'Age des Minéraux.***

Deuxième Thèse :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues publiquement le 16 Avril 1964, devant la Commission d'Examen.

Jury :

MM. M. ROUBAULT, *Président*

R. COPPENS	} <i>Examineurs</i>
P. LE GOFF	
G. DURAND	

THÈSE
PRÉSENTÉE
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
DOCTEUR INGÉNIEUR
Géométrie des Solides
Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

présentées à la

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Charles KOSZTOLANYI

Première Thèse :

***Activation des Filaments en vue de l'Augmentation
de l'Emission Thermoionique du Plomb pour la
Détermination de l'Age des Minéraux.***

Deuxième Thèse :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues publiquement le 16 Avril 1964, devant la Commission d'Examen.

Jury :

MM. M. ROUBAULT, *Président*

R. COPPENS

P. LE GOFF

G. DURAND

} *Examineurs*

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. ROUBAULT

1° Assesseur : M. AUBRY

2° Assesseur : M. VEILLET

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION.

Professeurs honoraires : MM. CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - de MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - CHEVALLIER - WAHL.

Maîtres de conférences honoraires : MM. RAUX - LIENHART - PIERRET.

PROFESSEURS

MM.			
URION	Chimie biologique	SCHWARTZ	Exploit. minière
DELSARTE	Analyse supérieure	GAYET	Physiologie
ROUBAULT	Géologie	MANGENOT	Phytopathologie
VEILLET	Biologie animale	MALAPRADE	Chimie
ECHEVIN	Botanique	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie théorique	BONVALET	Mécanique physique
BIZETTE	Physique	Mme ROIZEN	Physique
GUILLIEN	Electronique	KERN	Minéralogie
GIBERT	Chimie physique	BASTICK	Chimie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	DUCHAUFOR	Pédologie
BOLFA	Minéralogie	NEEL	Chimie ind. orga.
NICLAUSE	Chimie	GARNIER	Agronomie
FAIVRE	Physique appliquée	WEPPE	Minéralogie appli.
AUBRY	Chimie minérale	BERNARD	Géologie appli.
DUVAL	Chimie	CERF	M.M.P.
COPPENS	Radiogéologie	CHAMPIER	Physique
FRUHLING	Physique	REGNIER	Physico-chimie
SUHNER	Physique expérimentale	GAY	Chimie biologique
HILLY	Géologie	WERNER	Botanique
LE GOFF	Génie chimique	CONDE	Zoologie
CHAPON	Chimie biologique	N.	Calcul dif. et int.
HEROLD	Chimie industrielle	N.	Chimie organique

MAITRES DE CONFERENCES ET PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.			
GOSSE	Génie chimique	FRENTZ	Biologie animale
ROCCI	Géologie	Mme HERVE	Math. (propédeutique)
VUILLAUME	Psychophysiologie	AUROUZE	Géologie
PLAN	Mécanique physique	MARI	Chimie I.S.I.N.
Mme BASTICK	Chimie M.P.C. Epinal	LAFON	Physique I.S.I.N.
GUDEFIN	Physique	FELDEN	Physique théor. Nucl.
HORN	Physique	FLECHON	M.P.C. Epinal
		VIGNES	

Secrétaire Principal : C. CARON



A la mémoire

de ma Mère,

de mon Frère.

A mon Père,

A ma Femme,

A mes Enfants,

Témoignage de profonde affection.

AVANT-PROPOS

Les travaux de cette étude ont été effectués au Centre de Recherches Radiogéologiques de Nancy.

Au moment de la présentation de l'ouvrage, c'est pour moi un agréable devoir d'exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont guidé dans mon travail et ont permis la réalisation de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à Monsieur le Professeur M. ROUBAULT, Doyen de la Faculté des Sciences, correspondant de l'Académie des Sciences, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie et du Centre de Recherches Radiogéologiques qui a bien voulu mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires pour réaliser mes travaux.

A Monsieur le Professeur R. COPPENS qui a suivi avec bienveillance mes recherches et m'a donné des conseils précieux, j'exprime ma profonde reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur P. LE GOFF d'avoir bien voulu accepter de faire partie de ce jury.

Je dois exprimer ma vive gratitude à Monsieur C. DURAND, Docteur ès Sciences Physiques de m'avoir initié à la spectrométrie de masse. Il a suivi avec un intérêt particulier la progression de mes travaux, et m'a aidé de ses conseils.

Je remercie profondément ma femme pour son aide dans la rédaction et la correction de ce mémoire.

A mes collaborateurs du C.R.R., j'exprime ma gratitude sincère; particulièrement à Monsieur FAYE, avec son aide il m'a été possible de réaliser la lourde tâche de l'illustration de cet ouvrage ; à Madame MAGNOL pour son dévouement dans la mise en pages du manuscrit ; à Messieurs HASSKO, JEAGY, MAGRON, MORFAUX et RICHARD pour leurs services au cours des travaux quotidiens.

A Messieurs BRISTIEL et CUNY pour leur bienveillant appui, Messieurs BAUER, BAUMANN, VOLF ainsi qu'à Mesdames ADAM et FERRARI pour leur collaboration dans la réalisation matérielle de cet ouvrage, j'adresse mes plus vifs remerciements.

Table des matières

Introduction

Première partie

Pages

Chapitre I : Principe de la spectrométrie de masse.

1 - Principes généraux	6
2 - Explications mathématiques du principe de spectrométrie de masse . . .	6
3 - Parties principales du spectromètre de masse	7

Chapitre II : Les sources d'ions du spectromètre de masse

1 - Principes généraux	9
a) Principe du fonctionnement des différentes sources	9
b) Choix du type de la source d'ions	10
2 - Sources à gaz :	10
a) Sources d'ions à bombardement électronique	10
b) Source d'ions par effet photoélectrique	12
c) Source d'ions par bombardement à particules	13
d) Source d'ions par champ électrique	13
3 - Sources d'ions pour échantillons solides	14
a) Source d'ions à four	14
b) Source d'ions à effet thermoionique	16
c) Source d'ions à étincelle sous vide	21

Chapitre III : Description de l'appareil utilisé pour les études

1 - Unité de séparation	22
a) La source d'ions	24
b) Le tube de séparation	24
c) Le collecteur d'ions	26

d) Le multiplicateur d'électrons	26
e) Le préamplificateur	29
f) L'électroaimant	29
g) La ligne d'introduction des gaz	29
h) L'écluse à vide	29
i) Le système de pompage	31
2 - Ensemble de commande électronique	31
a) Commande du système d'ionisation	31
b) Alimentation de la haute tension	31
c) Réglage du courant de chauffage	31
d) Mesure du vide du tube	31
e) Alimentation du courant d'aimant	32
f) Sélecteur du programme des masses	32
g) Amplificateur du courant continu	32
3 - Unité d'enregistrement	34
A - Enregistreur	35
B - Pont de mesure	35
4 - Alimentation automatique des pièges d'azote liquide	36

Deuxième partie

Chapitre IV : Analyse isotopique des solides

1 - Origine des ions au cours de l'ionisation thermique	38
2 - Examen des possibilités de l'ionisation thermique	38
1) Les éléments à potentiel d'ionisation faible	39
2) Les éléments à potentiel d'ionisation élevé	40

Chapitre V : Activation des filaments

1 - Principe de l'activation	41
2 - Différents activateurs	41
3 - Mesures pour éclaircir le fonctionnement de l'activateur de silicate de zirconium	42

Châpitre VI : Préparation de l'activateur de silicate de zirconium

1 - Méthode de préparation d'après la littérature	43
2 - Essais de modifications	43
3 - Influence de sodium	45
4 - Procédé de préparation de l'activateur	46

Châpitre VII : Préparation de l'analyse isotopique

1 - Nettoyage des différentes parties de la caissette	49
2 - Technique de charge du filament	50

Troisième partie

Châpitre VIII: Examens du spectre émis sur filament de tungstène

1 - Emission propre du filament de tungstène brut	53
2 - Emission propre du filament de tungstène activé.	58
a) Gaz résiduels	58
b) Spectre du filament	58
3 - Conclusions	61
4 - Gaz résiduels , Téflon	63
a) Influence du chauffage sur les masses parasites	63
b) Composition chimique du téflon	63
c) Possibilités de variations	65
d) Produits de cracking	66
e) Inconvénients causés par la présence du téflon au cours de l'analyse isotopique	69
f) Vérification de l'absence de téflon	69

Châpitre IX : Etude de l'émission du plomb sur filaments de tungstène.

1 - Plomb commun sur filaments bruts	70
2 - Plomb radiogénique sous forme de solution nitrique de l'échantillon sur filament brut	71
3 - Plomb radiogénique sous forme de poudre de l'échantillon radioactif sur filament brut	71
4 - Plomb commun sur filament activé au silicate de zirconium	72

5 - Plomb radiogénique sous forme de solution nitrique sur filament activé	74
6 - Plomb radiogénique sous forme de poudre de l'échantillon porté directement sur filament activé	74
7 - Conclusions des expériences	74

Châpitre X : Etude de l'influence de la température des filaments sur l'émission du Pb.

1 - Mesure de la température des filaments	76
a) Corrélation entre la température et la résistance des filaments	76
b) Mesure de la température par pyromètre optique.	77
2 - Etude de la corrélation entre la température des deux filaments de tungstène et l'émission du Pb.	79
a) Influence de la température des deux filaments sur l'émission de nitrate de plomb commun	80
b) Influence de la température des deux filaments sur l'émission de plomb d'un échantillon radioactif sous forme de solution nitrique	85
c) Influence de la température des filaments sur l'émission de plomb d'un échantillon radioactif porté sous forme de poudre sur filament évaporateur activé	89
d) Comparaison de l'influence des deux filaments sur l'émission	91

Châpitre XI : Stabilité de l'émission de plomb dans les différentes conditions.

1 - Stabilité sur filament de tungstène brut.	93
2 - Relation entre la température des filaments et la stabilité de l'émission	93
3 - Stabilité de l'émission du plomb sur filament évaporateur activé	93

Châpitre XII : Etudes des surfaces sous microscope.

1 - Surfaces des filaments de tungstène.	97
2 - Surfaces du filament couvert d'activateur.	97
3 - Structure des couches de mélange activateur-échantillon	97

Chapitre XIII : Contrôle de la composition isotopique

1 - Mesure sur filament brut	101
2 - Mesure sur filament activé	102

Chapitre XIV : Etude de l'émission du plomb sur différents filaments.

1 - Etude sur filament de platine	103
a) Caractère du filament	103
b) Emission propre du filament	103
c) Emission du plomb sur filament de platine brut	103
d) Emission du plomb sur filament de platine activé	104
e) Comparaison entre l'émission sur filament de platine brut et sur filament activé	105
2 - Etude sur filament de rhénium	105
a) Caractère du filament	105
b) Emission propre du filament	106
c) Emission du plomb sur filament brut	106
d) Emission du plomb sur filament activé	106

Chapitre XV : Activation des autres éléments par le silicate de zirconium.

Quatrième partie

Chapitre XVI : Mécanisme de l'activation.

1 - Caractère de la couche d'activateur	111
2 - Rôle de la mauvaise conductibilité dans l'activation	112
3 - Déroulement de l'ionisation sur l'activateur	113
4 - Explication des différents phénomènes constatés au cours des expériences sur l'émission activée.	114
a) Comportement des gaz résiduels	114
b) Localisation de l'ionisation	114
c) Relation entre l'intensité de l'émission et la température des deux filaments	115
5 - Rôle de l'acide phosphorique	119
6 - Conclusions	120

Châpitre XVII : Essais sur la capacité d'activation des
différentes matières.

1 - Principe	121
2 - Expériences	121
A- 1er Groupe : Activateurs	121
a) Silice	
b) Oxyde de zirconium	
c) Silicate de thorium	
d) Silicate de magnésium	
e) Pyrophosphate de magnésium	
B- 2ème Groupe : Stabilisateurs	123
f) Pyrophosphate de titane	
g) Alumine	
h) Aluminate de magnésium	
i) Oxyde de nickel	
C- 3ème Groupe : Indifférents	123
j) Oxyde de titane	
k) Oxyde de magnésium	
l) Chromate de barium	
3 - Conclusions	124

Cinquième partie

Châpitre XVIII : Application de la méthode d'activation dans
la géochronologie.

1 - Principe	128
2 - Mode d'opération pour les analyses isotopiques à l'aide de l'activateur au silicate de zirconium	128
a) Dégazage	128
b) Contrôle de la propreté de la source	129
c) Analyse	129
3 - Calcul de l'âge des minéraux radioactifs	131

Châpitre XIX : Quelques résultats de mesures d'âges. 136

Conclusions générales	144
---------------------------------	-----

Liste des figures

- 1 - Schéma d'une source à bombardement électronique.
- 2 - Schéma d'une source à four.
- 3 - Schéma d'une source à effet thermoionique.
- 4 - Source à effet thermoionique à deux filaments.
- 5 - Schéma d'un spectromètre de masse à double focalisation.
- 6 - Photo de spectromètre ATLAS CH₄.
- 7 - Photo de partie amovible de la source de CH₄.
- 8 - Collecteur d'ions.
- 9 - Multiplicateur d'électrons secondaires type Allen.
- 10 - Ecluse à vide.
- 11 - Système de pompage.
- 12 - Schéma de l'alimentation automatique des pièges d'azote liquide.
- 13 - Corrélation entre la teneur en Na de l'activateur Zr SiO₄ et l'intensité de l'émission du plomb.
- 14 - Installation pour la charge des filaments.
- 15 - Emission propre du filament W brut.
- 16 - Corrélation entre le courant ionique du Pb provenant de l'émission propre du filament W brut et la température des filaments.
- 17 - Début de l'émission propre du filament W activé au Zr SiO₄.
- 18 - Emission propre du filament W activé au Zr SiO₄ dans le domaine du Pb.
- 19 - Corrélation entre le courant ionique du Pb provenant de l'émission propre des filaments W en fonction de leur température quand le filament évaporateur est activé au Zr SiO₄.
- 20 - Modification du spectre dans le domaine du Pb en présence du téflon.
- 21 - Spectre du téflon.
- 22 - Emission du Pb radiogénique traité au PO₄H₃ sur filament W brut.

- 23 - Emission du Pb commun sur filament W brut (A) et activé (B).
- 24 - Emission du Pb radiogénique sur filament W brut (A) et activé (B).
- 25 - Corrélation entre la résistance et la température du filament W.
- 26 - Corrélation entre le courant chauffage et la température des filaments.
- 27 - Corrélation entre la température du filament W brut et l'intensité de l'émission du Pb commun.
- 28 - Corrélation entre la température des filaments W (évaporateur, activé) et l'émission du Pb commun.
- 29 - Corrélation entre la température des filaments W et l'émission du Pb radiogénique porté sous forme de solution nitrique sur filament brut.
- 30 - Corrélation entre la température des filaments et l'intensité de l'émission du Pb radiogénique porté sous forme de solution nitrique sur filament évaporateur W activé.
- 31 - Corrélation entre la température des filaments W et l'intensité de l'émission du Pb radiogénique porté sous forme de poudre sur filament évaporateur activé.
- 32 - Intensité de l'émission du Pb commun en fonction de la durée de l'émission.
- 33 - Pourcentage de décroissance de l'émission par minute en fonction de la température du filament évaporateur brut.
- 34 - Photos des surfaces des filaments.
- 35 - Photos des surfaces des filaments.
- 36 - Emission du Pb commun sur filament Pt brut.
- 37 - Emission du Pb commun sur filament Pt activé.
- 38 - Emission propre du filament Re.
- 39 - Spectre du domaine du Pb, du Th et de l'U d'un échantillon de zircon.
- 40 - Structure de la couche de l'activateur.
- 41 - Surface dipolarisée des cavités de la couche d'activateur.
- 42 - Déroulement de l'ionisation dans les cavités.
- 43 - Focalisation du Pb ionisé sur filament W ionisateur.
- 44 - Focalisation du Pb ionisé sur filament W évaporateur.
- 45 - Route des ions au cours de la focalisation.
- 46 - Différentes phases de dégazage de l'échantillon sur filament W activé.

INTRODUCTION

PRINCIPES GENERAUX DE LA GEOCHRONOLOGIE

La géochronologie emploie différentes méthodes pour la détermination de l'âge des minéraux. La plupart de celles-ci sont basées sur la désintégration radioactive de certains éléments. Les principales méthodes sont celles :

- Potassium - Argon
- Rubidium - Strontium
- Plombs isotopiques
- Carbone 14.

Notre laboratoire emploie la méthode aux plombs. Celle-ci est applicable aux échantillons contenant des plombs radiogéniques provenant de la désintégration radioactive de l'uranium ou du thorium. Ces éléments donnent comme descendants finals les différents isotopes du plomb.

METHODE AUX PLOMBES ISOTOPIQUES

Plusieurs auteurs ont élaboré des systèmes de calcul de l'âge des minéraux à partir de la composition isotopique du plomb qu'ils contiennent.

HOLMES (20) en 1931 communique une solution graphique de l'équation de l'âge en tenant compte du plomb total, de l'uranium et du thorium. La formule générale de l'équation est développée par KOVARIK (28) et KEEVIL (25).

$$\frac{Nd}{Np} = e^{\lambda t} - 1$$

Nd = le nombre d'atomes du descendant,

Np = le nombre d'atomes du parent,

λ = la constante de décroissance,

t = l'âge en millions d'années.

L'équation valable pour la méthode aux plombs de descendance de l'uranium est :

$$\frac{N_{207}}{N_{206}} = \frac{e^{\lambda_1 t_1}}{K e^{\lambda_2 t_2}} \quad (2)$$

λ_1 = constante de décroissance de l'U 235,

λ_2 = constante de décroissance de l'U 238.

K est le rapport atomique entre les teneurs en U 238 et en U 235. Ce rapport actuellement évalué à 137,7 par FLEMING (15) est considéré comme constant.

Nous utiliserons au cours des calculs les périodes et constantes de désintégration suivantes :

Tableau 1

isotopes	:	période T	:	λ
U 238 (+)	:	$4,51 \pm (0,01) \times 10^9 \text{ A}$	:	$1,53 \times 10^{-10} \text{ A}^{-1}$
U 235 (++)	:	$7,13 \pm (0,16) \times 10^8 \text{ A}$	:	$9,72 \times 10^{-10} \text{ A}^{-1}$
Th 232 (++)	:	$1,42 \pm (0,07) \times 10^{10} \text{ A}$	:	$4,88 \times 10^{-11} \text{ A}^{-1}$

Pour déterminer l'âge d'un minéral par la méthode au plomb, il suffit de mesurer le rapport des isotopes $\frac{\text{Pb } 207}{\text{Pb } 206}$ à l'aide d'un spectromètre de masse et l'âge correspondant au rapport mesuré peut être trouvé sur les tables du Geological Survey (45).

METHODES DE L'ANALYSE ISOTOPIQUE DU PLOMB PAR SPECTROMETRIE DE MASSE.

La méthode choisie pour effectuer la mesure isotopique dans un spectromètre de masse dépend de la nature de l'échantillon qui peut être

1°) sous forme gazeuse ou liquide très volatile : plomb tétraméthyle $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

2°) sous forme solide : sulfure, iodure (Pb S , Pb I_2).

(+) Réf. (15)

(++) Réf. (43)

THE JOURNAL OF THE AMERICAN MEDICAL ASSOCIATION

Published by the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.
Subscription price, Five Dollars per Annum in Advance. Single Copies, Fifteen Cents.
Entered as Second-Class Matter, May 26, 1917. Postpaid.
Acceptance for mailing at special rate of postage provided for in Act of October 3, 1917.
Copyright, 1919, by American Medical Association

CONTENTS	
Original Articles	1
Editorial	1
Book Reviews	1
Correspondence	1
Obituary	1
News and Notes	1
Announcements	1
Advertisements	1

Dans les deux cas, la méthode classique exige l'extraction par voie chimique du plomb contenu dans l'échantillon et sa transformation en un composé déterminé, sauf lorsqu'il s'agit d'un minéral de plomb, par exemple la galène.

NECESSITE DE L'ACTIVATION DES FILAMENTS DE LA SOURCE D'IONS

Les premières analyses ont été faites sur des minéraux riches en plomb sous forme Pb S solide. (DURAND (13), DURAND-LAY (14), LAY (30)).

Les pechblendes ont nécessité l'extraction du plomb par la dithizone et sa transformation ultérieure en sulfure de plomb. D'autres mesures ont été effectuées sous forme gazeuse. Le plomb, extrait par la dithizone a été transformé d'abord en iodure (Pb I_2) puis, à l'aide de réactif Grignard (Méthyle Magnésium, Iodure) en plomb tétraméthyle. Ce dernier liquide très volatil peut être introduit sous forme de vapeur dans la source du spectromètre de masse.

Ces méthodes présentent de multiples inconvénients :

- 1°) elles demandent une quantité importante d'échantillons afin d'obtenir suffisamment de plomb, le traitement d'une faible quantité de plomb est en effet délicate,
- 2°) elles exigent l'emploi de masques à gaz et de gants de caoutchouc en raison de la grande toxicité du Pb tétraméthyle,
- 3°) elles conduisent, par l'emploi de réactifs contenant toujours des traces de Pb. à l'introduction du plomb commun étranger.

Ces difficultés ont conduit à rechercher des procédés d'analyse plus commodes. Les travaux ont été orientés vers les méthodes directes qui permettent de travailler avec des échantillons sous leur forme originelle, sans traitement chimique préalable, même pour les minéraux très pauvres en Pb.

Plusieurs auteurs ont signalé un certain nombre de substances qui ont un effet activateur sur l'émission thermoionique. TILTON et ses collaborateurs (47) travaillent avec le borax, qui d'après eux augmente l'émission de plomb.

AKISTIN NIKITIN et PANCHENKOV (3) d'une part, TOSHIMI YUASA (52) d'autre part, essaient les silicates d'aluminium pour l'analyse des alcalins.

Dans l'activation de l'émission du plomb, AKISHIN et ses collaborateurs (4) découvrent que le silicate de zirconium donne un bon résultat qui est confirmé également par ZYKOV et STUPNIKOVA (54).

Ces diverses méthodes ont été essayées. Le borax utilisable pour le sulfure de plomb ne donne pas de résultat satisfaisant avec les minéraux pauvres en plomb. Au début de nos essais, l'emploi de silicate de zirconium, méthode décrite par les auteurs cités, n'a pas donné non plus entière satisfaction. Nous avons amélioré cette méthode de telle façon qu'il est actuellement possible d'effectuer les analyses isotopiques directement sur des échantillons ne contenant que quelques centaines de ppm de plomb, comme par exemple les minéraux secondaires de l'uranium et même le zircon. De telles analyses n'avaient pu être réalisées jusqu'à ce jour, qu'après extraction préalable du plomb.

PRESENTATION RAPIDE DE NOTRE TRAVAIL.

Dans ce mémoire nous donnons :

- 1°) un bref aperçu général sur la spectrométrie de masse,
- 2°) un résumé de notre travail concernant la mise au point de la méthode,
- 3°) les études pour éclaircir le fonctionnement de l'activation,
- 4°) finalement, un aperçu de nos résultats obtenus par cette méthode.

PREMIERE PARTIE

- I - Principe de la spectrométrie de masse
- II - Les sources d'ions du spectromètre
- III - Description de l'appareil utilisé pour les études.

CHAPITRE I

PRINCIPE DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE

1) - PRINCIPES GENERAUX

Les analyses isotopiques sont réalisées à l'aide du spectromètre de masse. Le fonctionnement de cet appareil est basé sur les découvertes de THOMSON (49) et ASTON (2).

Après avoir été ionisé, un corps lance dans la direction de la cathode, des ions positifs sous l'effet d'un champ électrique. Les ions traversent un champ magnétique, leur trajectoire devient courbe et plus ou moins défléctée suivant leur masse. Les ions de masses différentes sont ainsi séparés et peuvent être captés individuellement sur le collecteur.

2) - EXPLICATION MATHEMATIQUE DU PRINCIPE DU SPECTROMETRE DE MASSE

Les équations générales des règles du comportement des particules, soumises simultanément à l'action d'un champ magnétique et d'un champ électrique, sont les suivantes :

- les ions ayant une masse m , et une charge électronique q , sont accélérés par une tension V vers la direction de la cathode. Ils acquièrent une vitesse v et entrent dans le champ magnétique homogène avec une énergie :

$$qV = \frac{1}{2} mv^2 \quad (3)$$

- les ions traversent le champ magnétique homogène H suivant une orbite circulaire de rayon R avec une énergie :

$$Hqv = \frac{mv^2}{R} \quad (4)$$

Résolvant par rapport à v les deux équations 3 et 4, l'équation (3) donne :

$$v^2 = \frac{q}{m} 2V \quad (5)$$

En divisant les deux termes de l'équation 4 par v , il vient :

$$Hq = \frac{m v}{R} \quad (6)$$

d'où

$$v = \frac{q}{m} HR \quad (7)$$

et

$$v^2 = \left(\frac{q}{m}\right)^2 H^2 R^2 \quad (8)$$

En égalant (5) et (8), il vient :

$$H^2 R^2 \left(\frac{q}{m}\right)^2 = \frac{q}{m} 2V \quad (9)$$

En divisant par $\frac{q}{m}$

$$\frac{m}{q} = \frac{H^2 R^2}{2V} \quad (10)$$

et la trajectoire aura un rayon R :

$$R = \frac{m}{q} \cdot \frac{2V}{H} \quad (11)$$

On peut donc voir par cette équation que le rayon R d'une particule ayant le rapport $\frac{m}{q}$ déterminé, dépend de la tension d'accélération V et de la valeur du champ magnétique H .

3) - PARTIES PRINCIPALES DU SPECTROMETRE DE MASSE

Source d'ions

L'échantillon est ionisé dans la source d'ions ^{soit} par chocs (bombardement électronique) soit par effet thermoionique. Les ions sont accélérés et

entraînés vers la cathode ayant une charge électrique fortement différente de celle du filament. En sortant de la source, ils traversent les collimateurs à charge électrique réglable.

Tube de séparation

Le faisceau ionique arrive de la source par une fente dans le tube de séparation. Celui-ci a une forme courbe à rayon R et il est placé dans un champ magnétique. Les ions traversant ce champ, leur trajectoire subit une déflexion suivant leur rapport masse-charge électronique (m/q). Ils suivent selon leurs masses différentes des trajectoires différentes. A la sortie du tube, une fente chargée ne permet la traversée qu'à une étroite partie du faisceau défecté. L'intensité du champ magnétique détermine la masse dont la trajectoire se termine juste dans la fente, et peut ainsi la traverser. Le changement progressif de l'intensité du champ (balayage) permet de collecter les ions à masses différentes l'un après l'autre.

Le collecteur

Celui-ci est une cathode qui recueille les ions après leur sortie de la partie séparatrice. C'est une façon traditionnelle de convertir du débit de courant en tension. Ainsi se forme une différence de potentiel proportionnelle à l'intensité de courant ionique collecté.

Enregistreur

La différence de potentiel sortant du collecteur est amplifiée et transmise à l'appareil de l'enregistrement.

L'ensemble de la source d'ions, du tube de séparation et du collecteur, sont placés dans une enceinte à vide élevée.

CHAPITRE II

LES SOURCES D'IONS DU SPECTROMETRE DE MASSE

1) - PRINCIPES GENERAUX

La source d'ions est la partie de l'appareil où se produit l'ionisation des substances à analyser. Elle a dans notre travail une importance particulière et nous en donnerons une description détaillée.

Resumons brièvement les différentes solutions qui ont été réalisées pour l'ionisation.

On distingue deux méthodes principales selon la nature de l'échantillon :

- analyse des échantillons gazeux,
- analyse des échantillons solides.

Principe de fonctionnement des différentes sources

Le premier procédé est applicable aux échantillons sous forme gazeuse ou liquide très volatil, ou à ceux facilement transformables en une composition qui satisfait à ces exigences.

L'introduction de l'échantillon gazeux dans la source est effectué par une ligne munie généralement d'un réservoir et d'une membrane manométrique pour le réglage de la pression du gaz qui entre dans la chambre à ionisation. L'ionisation est produite par bombardement électronique.

Le deuxième procédé est appliqué quand l'échantillon est une substance solide difficilement transformable en gaz, ou quand on veut éviter au cours de l'analyse isotopique toute intervention chimique.

La substance solide est soumise à une ionisation thermique. Pour que l'ionisation soit possible, il faut évaporer l'échantillon. L'évaporation peut être réalisée soit par un petit four, soit sur une surface chauffée. Dans le premier cas, l'ionisation est effectuée par bombardement électronique.

Dans le deuxième, l'échantillon est posé sur un ruban métallique chauffé par un courant électrique à une température élevée. Il est évaporé et ionisé sur la surface chaude et il produit des ions positifs.

Choix du type de la source d'ions

Les facteurs déterminant le choix du type de la source d'ions pour les analyses isotopiques sont les suivants :

- 1°) la nature de l'échantillon (gazeux ou solide)
- 2°) la quantité d'échantillons disponibles
- 3°) les conditions pratiques, par exemple l'importance du bruit de fond, la possibilité de changement des échantillons, la possibilité du nettoyage de la source, etc...

2) - SOURCES A GAZ

Les systèmes les plus courants d'ionisation des substances gazeuses sont les suivants :

- a) Source d'ions à bombardement électronique,
- b) Source d'ions par effet photoélectrique,
- c) Source d'ions par bombardement de particules, ✕
- d) Source d'ions par champ électrique.

a) Source d'ions à bombardement électronique

Ce type de source a été employé pour la première fois par DEMPSTER (10) et perfectionné par la suite notamment par NIER (37).

On peut voir le principe de son fonctionnement sur la figure 1. L'échantillon gazeux est introduit dans la chambre à ionisation sous forme d'un jet de gaz (1). Il est intercepté ici par un courant électronique (2) provenant d'un filament chauffé (3). L'énergie des électrons peut être réglée par simple variation du potentiel entre le filament et la chambre d'ionisation. Les électrons, après avoir traversé la chambre, sont captés sur une électrode appelée trappe (4), le courant électronique capté sur le piège peut être utilisé pour le réglage de l'énergie du courant électronique en modifiant le potentiel du filament. Les électrons, en heurtant les molécules du gaz,

en arrachant les électrons et produisent les ions positifs (5). Les ions, ainsi produits sont soumis à l'action d'un champ électrique qui leur donne une accélération et les attire vers la cathode. Ils traversent les collimateurs(6), ce sont des électrodes à potentiel variable et servent à centrer le faisceau ionique (5). Finalement, les ions sortent par la fente de sortie de la source.

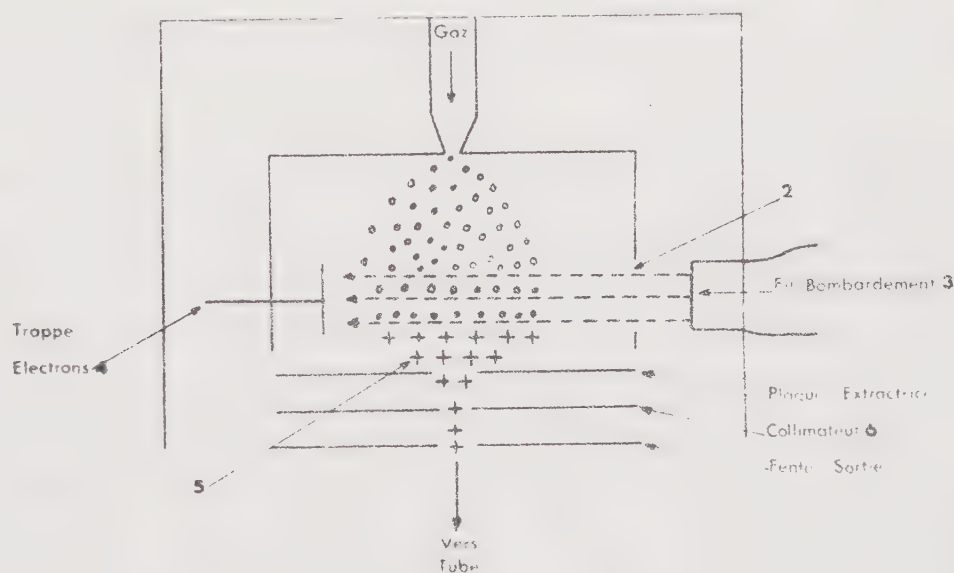


Fig. 1 : Schéma d'une source à bombardement électronique.

Domaines d'utilisation de la source à bombardement électronique

La source à bombardement électronique peut être utilisée pour les substances gazeuses ayant au moins une pression de 10^{-5} mm Hg à la température de travail. La source peut être reliée à un four, mais dans ce cas une grande partie des vapeurs se condense sur les parois de la chambre d'ionisation et le nettoyage est alors souvent nécessaire.

Avantages

L'emploi de la source à bombardement électronique est avantageux pour

les mesures des compositions organiques parce que la température n'est pas trop élevée ; ainsi les fragmentations thermiques sont évitées et on peut facilement examiner la structure des compositions en les fractionnant par bombardement électronique d'une énergie réglable selon le choix, ce qui permet de suivre la fragmentation de la composition en fonction de l'énergie du bombardement.

Inconvénients

En employant cette source, les inconvénients suivants peuvent se présenter :

- 1°) Tous les gaz présents dans la chambre d'ionisation sont ionisés par le bombardement ;
- 2°) Les gaz absorbés sur les parois de la source désorbent quand le filament entre en action et élève la température interne de la source, donc le vide doit être très propre pour éviter les décompositions parasites ;
- 3°) La décomposition des échantillons en dehors de la chambre peut causer des dépôts isolants, ceux-ci peuvent influencer la variation du potentiel qui provoque une modification de l'énergie électronique ;
- 4°) Il est important de blinder le filament le plus possible pour éviter l'afflux du gaz entre la région d'ionisation et le filament, ce qui provoque-rait à la ^{surface} du filament une décomposition thermique. Certains produits de cette décomposition thermique comme N, C, CO, etc. peuvent former avec le filament de tungstène à la haute température des compositions nuisibles par exemple le carbure de tungstène, et la durée de vie du filament en est considérablement réduite.

b) Source d'ions par effet photoélectrique

Rappelons brièvement le résultat des nouvelles recherches dirigées vers l'ionisation des gaz par les photons.

On procède à l'ionisation des gaz par les rayons ultraviolets de longueur d'onde suffisamment courte, BAKER (5), WATANABE, INN (50). En effet, l'énergie des photons est inversement proportionnelle à leur longueur d'onde, par exemple 12,395 Å correspondent à 1 eV.

L'application des sources d'ions par effet photoélectrique dans les spectromètres de masse a été faite pour la première fois par LOSSING et TANAKA (31). Ils ont obtenu leur spectre en utilisant une lumière

U. V. directe produite par une lampe à décharge Krypton. Depuis, plusieurs chercheurs ont perfectionné la méthode en utilisant les monochromateurs, HERZOG et MARMO (19), FORST et DOWELL (16).

Par l'effet photoélectrique, on peut facilement obtenir un courant ionisant monoénergétique dont l'énergie est bien connue et le courant des photons est insensible au champ électrique.

Cette technique aura une grande importance dans les nouvelles recherches de l'astronautique et les études de haute altitude.

c) Source d'ions par bombardement à particules

Plusieurs auteurs essayent de remplacer le bombardement électronique des molécules de l'échantillon par le bombardement aux particules BURR (7), GORDON (18), SCHAEFFER (42), MEISELS (35). L'avantage de cette technique est qu'on peut travailler à pression normale, ainsi l'étude des réactions "molécule-ion" dans les conditions habituelles est possible.

MELTON (34) a utilisé cette technique dans les spectrographies de masse en modifiant la source qu'il a été possible d'ioniser les hydrocarbures soit par bombardement électronique, soit par bombardement par les particules. Par cette méthode il a pu faire une comparaison entre les deux spectres et il a trouvé que le spectre obtenu par bombardement par les particules est plus simple que le spectre obtenu par bombardement électronique. Dans les études de structure, le spectre donné par bombardement par particules est plus utile.

d) Source d'ions par champ électrique

Il nous faut encore mentionner brièvement parmi les sources d'ions la découverte de MULLER en 1959 (36). Il a trouvé qu'une substance absorbée sur une surface se désorbe et forme des ions positifs sous l'action d'un champ électrique suffisamment intense.

C'est le phénomène inverse de l'émission sous l'effet d'un champ électrique qui se produit par une polarité opposée, mais il faut utiliser un champ beaucoup plus intense.

INGHRAM et GOMER (22) ont utilisé cette méthode d'ionisation comme source d'ions pour spectrographe de masse.

3) - SOURCE D'IONS POUR ECHANTILLONS SOLIDES

L'analyse isotopique des échantillons solides est possible si l'on peut évaporer l'échantillon solide à l'intérieur de la source de spectromètre de masse, et en même temps réaliser une ionisation efficace donnant des ions positifs.

Les sources d'ions les plus courantes des spectromètres de masse sont les suivantes :

- a) source d'ions à four,
- b) source d'ions à émission thermique,
- c) source d'ions à étincelles, ou à l'arc.

Une brève description de ces différentes sources est exposée ci-dessous :

a) - Source d'ions à four

Ce type de source est une modification de la source à bombardement électronique (NIER) décrite dans le chapitre précédent. Au lieu de substance gazeuse, ici sous forme de poudre, l'échantillon placé dans un petit four, est introduit à l'intérieur de la source. L'échantillon est évaporé dans le four par le bobinage chauffant qui l'entoure (voir figure 2).

Les vapeurs (1) d'échantillon provenant du four (2) sont soumises au bombardement électronique. Le trajet des ions (3), provoqués par le bombardement, est le même que dans les sources type NIER.

Dans la littérature, beaucoup d'auteurs traitent de ce type de source. PALMER et AITKEN (38) donnent une description détaillée de son fonctionnement.

$$x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}, \quad y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix}$$

D'après eux, il est nécessaire que la pression des vapeurs des échantillons soit au moins 10^{-4} mm Hg dans la chambre d'ionisation. Pour l'ionisation, on utilise un courant électrique ayant une énergie 70 - 90 eV.

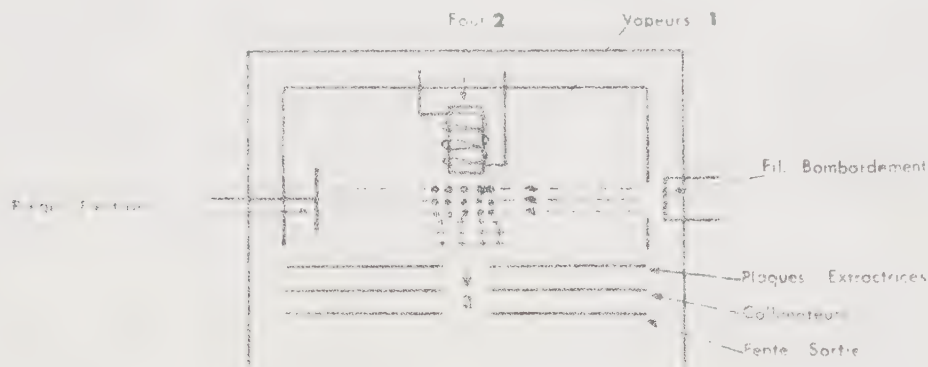


Fig. 2 : Schéma de la source d'ions à four.

Inconvénients

Selon les auteurs cités, les inconvénients de ce type de source sont les suivants :

1°) Au cours de l'échange de l'échantillon une assez grande quantité de gaz est introduite dans la source et ionisée par le bombardement électronique,

2°) Le dégazage du four fournit aussi des produits qui sont également ionisés et augmentent le bruit de fond,

3°) L'évaporation de l'échantillon a lieu à une température élevée tandis que les parois de la chambre d'ionisation sont beaucoup plus froides, ainsi une importante condensation s'effectue sur elles, et le nettoyage est souvent nécessaire.

Systèmes d'échange des échantillons

L'échange rapide des échantillons exige un système qui permet un travail commode. Il y a plusieurs solutions, par exemple la caissette mobile sur un spectromètre Atlas, ZUK (53) place son four dans un bouton mobile qu'on peut facilement enlever, puis réintroduire dans la source après avoir remplacé le four par un autre, contenant le nouvel échantillon.

b) - Source d'ions à effet thermoionique

Nous avons utilisé pour nos mesures ce type de source d'ions, c'est pourquoi son fonctionnement est exposé en détail ci-dessous :

Principe de fonctionnement :

GERKE et REICHENHEIM (17) découvrent que les substances solides évaporées sur une surface suffisamment chaude donnent des ions positifs. Ce phénomène est le principe de la source à effet thermoionique. L'échantillon est porté sur un filament qui, après avoir été introduit dans la chambre à ionisation, est chauffé par un courant électrique. Le filament chaud produit à la fois l'évaporation de l'échantillon et l'ionisation thermique des vapeurs qui se heurtent à ce filament (voir figure 3).

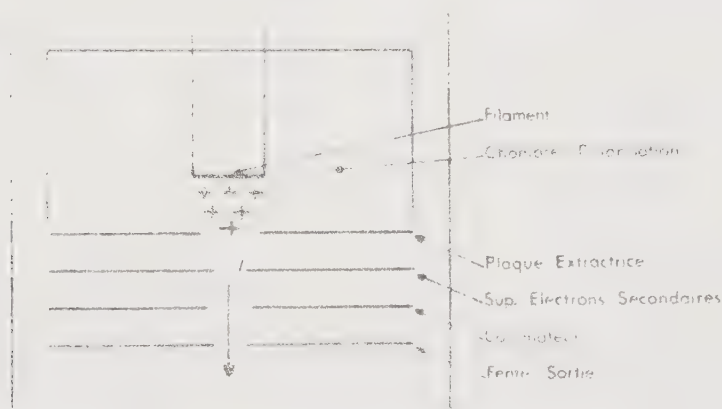


Figure 3 : Schéma de la source d'ions à effet thermoionique

C'est la rapport entre les molécules ionisées et les molécules non ionisées qui détermine le fonctionnement de la source.

Le phénomène de thermoionisation sur une surface chaude suit la loi de Langmuir (29) :

$$\frac{n^+}{n_0} = \exp \frac{e}{K T} (\phi - \phi_0) \quad (12)$$

n^+ = le nombre d'ions positifs,

n_0 = le nombre de molécules non ionisées,

e = la charge de l'électron = $1,6020 \cdot 10^{-19}$ coulomb,

ϕ = la fonction de travail du filament, est l'énergie nécessaire, exprimée en volts, pour faire franchir à une charge la frontière métal-vide

ϕ_0 = le potentiel d'ionisation de l'élément, en volt.

K = la constante de BOLZMANN = $R/N = 1,38 \cdot 10^{-16}$ erg./K°,

T = la température absolue en degrés Kelvin.

L'examen de la formule ci-dessus permet de conclure que le rapport $\frac{n^+}{n_0}$ dépend du facteur $(W-\phi)$. W dépend de la nature du filament, ϕ est un caractère de l'élément à analyser, le degré de l'ionisation dépend donc uniquement du choix de W et de T.

Le tableau 2 donne la valeur W d'après BEYNON (5) pour quelques matières les plus souvent utilisées comme filament.

Tableau 2			
Nature du filament	Fonction du travail W en V.	Point de fusion en degré Kelvin	
Platine	6,2	2028	
Tungstène	4,52	3640	
Oxyde de tungstène	6,5	-	
Tantale	4,19	3120	
Rhénium	4,8	3440	

Choix de la nature des filaments

Le choix de la nature du filament dépend de plusieurs facteurs. Dans le cas d'éléments ayant un potentiel d'ionisation peu élevé, comme les alcalins ou les alcalino-terreux, la valeur de $(W - \phi)$ est positive. Voir les valeurs de W de quelques métaux utilisés comme filaments, sur le tableau 2, les valeurs de ϕ des éléments sur le tableau 3.

Il est donc préférable d'effectuer l'ionisation à une température relativement basse afin d'augmenter le rapport $\frac{n^+}{n_0}$. Ainsi le platine convient très bien.

Au contraire, quand il s'agit d'éléments ayant un potentiel d'ionisation élevé, par exemple le plomb, l'uranium, le nickel etc...; la valeur de $(W - \phi)$ est négative. L'ionisation est par conséquent très faible, le rapport $\frac{n^+}{n_0}$ peut être augmenté en élevant la température T le plus haut possible. Dans ces travaux, il faut choisir pour les filaments, un métal dont le point de fusion soit très élevé. Le tungstène convient bien. D'après les études de WEIERSHAUSEN (51), le tungstène se couvre à 1200 °K d'une couche d'oxyde de tungstène ayant un facteur W 6,5 v donc plus haut que celui du platine, ainsi le tungstène à cette température est très avantageux.

Tableau 3

Nbre Z	Symb. ion	Pot.d'ion. en V.	Nbre Z	Symb.	Pot.d'ion. en V.	Nbre Z	Symb.	Pot.d'ion. en V.
1	H ⁺	13,54	26	Fe ⁺	7,83	52	Te ⁺	8,89
2	He ⁺	24,48	27	CO ⁺	7,80	53	J ⁺	10,43
3	Li ⁺	5,37	28	Ni ⁺	7,60	54	X ⁺	12,08
4	Be ⁺	9,30	29	Cu ⁺	7,67	55	Cs ⁺	3,86
5	B ⁺	8,28	30	Zn ⁺	9,37	56	Ba ⁺	5,21
6	C ⁺	11,24	31	Ga ⁺	5,97	57	La ⁺	5,59
7	N ⁺	14,51	32	Ge ⁺	8,10	58	Ce ⁺	6,54
8	O ⁺	13,57	33	As ⁺	10,05	59	Pr ⁺	5,76
9	F ⁺	17,46	34	Se ⁺	9,75	60	Nd ⁺	6,31
10	Ne ⁺	21,47	35	Br ⁺	11,82	62	Sm ⁺	6,55
11	Na ⁺	5,09	36	Kr ⁺	13,94	63	Eu ⁺	5,64
12	Mg ⁺	7,63	37	Rb ⁺	11,82	64	Gd ⁺	6,65
13	Al ⁺	5,94	38	Sr ⁺	5,68	73	Ta ⁺	
14	Si ⁺	8,14	39	Y ⁺	6,60	74	W ⁺	8,10
15	P ⁺	10,43	40	Zr ⁺	6,92	75	Re ⁺	7,80
16	S ⁺	10,42	41	Nb ⁺		78	Pt ⁺	8,80
17	Cl ⁺	13,01	42	Mo ⁺	7,20	79	Au ⁺	9,20
18	A ⁺	15,68	44	Ru ⁺	7,50	80	Hg ⁺	10,41
19	K ⁺	4,32	45	Rh ⁺	7,70	81	Tl ⁺	6,08
20	Ca ⁺	6,25	46	Pd ⁺	8,30	82	Pb ⁺	7,37
21	Sc ⁺	6,70	47	Ag ⁺	7,58	83	Bi ⁺	7,25
22	Ti ⁺	6,81	48	Cd ⁺	8,94	86	Rn ⁺	10,69
23	V ⁺	6,79	49	In ⁺	5,76	88	Ra ⁺	5,21
24	Cr ⁺	6,70	50	Sn ⁺	7,54	90	Th ⁺	
25	Mn ⁺	7,41	51	Sb ⁺	8,35	92	U ⁺	

Le potentiel d'ionisation (ϕ) des éléments d'après le Handbook for chem. et Phys. (57).

Disposition des filaments

Dans les spectromètres de masse, on trouve divers assemblages des sources d'ions à ionisation thermique. Dans la version originale; un seul filament a servi simultanément à évaporer et à ioniser l'échantillon. Cette solution présente un inconvénient : à la haute température parfois exigée pour l'ionisation, l'échantillon s'évapore très vite et subit en même temps un fractionnement thermique.

KENDALL (26) trouve une solution afin d'éviter cet handicap. Il emploie deux filaments : l'un sert à évaporer l'échantillon, l'autre à l'ioniser. La température du premier dépasse de peu le point d'évaporation de l'échantillon,

celle de l'autre est portée au maximum. Les vapeurs provenant du filament évaporateur en se heurtant au filament à haute température produisent des ions positifs. Ainsi l'évaporation est plus lente et plus régulière et le fractionnement est évité.

INGRAM et CHURKA (21) emploient trois filaments, deux latéraux pour évaporer l'échantillon, et un central pour l'ionisation.

Au moyen de l'indépendance des filaments évaporateur et ionisateur, il est possible de réaliser les conditions optima pour l'analyse isotopique des échantillons les plus divers. La disposition en multifilament de la source à émission thermique a permis d'analyser de nombreux corps qui n'auraient pu l'être au moyen d'un seul filament.

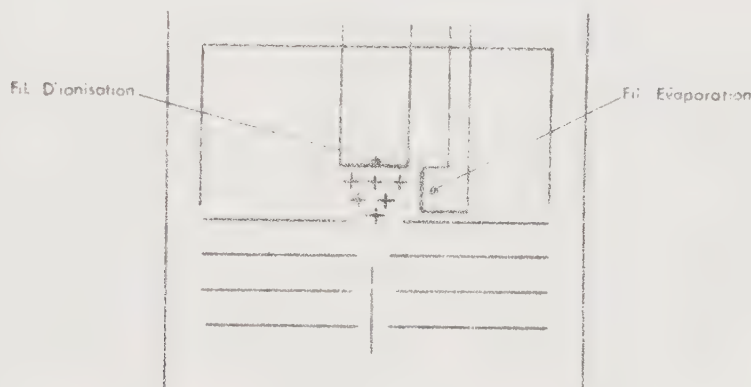


Figure 4 : Schéma de la source d'ions à effet thermoionique à deux filaments.

Suppression des ions tertiaires

La source à effet thermoionique produit souvent des ions tertiaires. Les ions provenant du filament à haute température se heurtent aux bords des plaques des collimateurs, produisant ainsi des électrons et des ions secondaires. Les particules à charge négative sont accélérées et font mouvement en arrière vers le filament qui subit ainsi un bombardement électronique, et émet des ions tertiaires. Ces derniers s'ajoutent au courant ionique total de la source augmentant ainsi le bruit de fond. Ils peuvent former des doublets puisque les ions tertiaires donnent souvent des masses non intégrales. Pour éviter que les ions tertiaires augmentent le bruit de fond, il faut poser devant la fente des collimateurs un suppresseur formé d'une maille de fil, voir figure 3.

Application de l'échantillon sur le filament

On peut appliquer l'échantillon de plusieurs façons sur le filament. Souvent on le porte sous forme de solution qu'on évapore ensuite au moyen d'un épiradiateur ou par chauffage du filament. L'échantillon solide déposé sur le filament s'en détache généralement par suite de faible adhérence entre les deux corps solides. Pour assurer une meilleure fixation, on peut employer des ciments : silicates ou borates, ou des liants organiques. En général, l'utilisation de ces ciments et liants présente deux inconvénients : ils émettent eux-mêmes des ions, ils entrent en réaction avec l'échantillon et donnent de nouveaux ions de cette composition.

Introduction de l'échantillon dans la source

La chambre d'ionisation étant sous vide, après chaque introduction d'échantillon à l'intérieur de la source, il faut rétablir le vide, ce qui exige un certain temps. L'air et les gaz introduits entraînent avec eux de l'humidité, il faut souvent nettoyer la source par étuvage. Pour éviter ces inconvénients, la plupart des appareils sont équipés d'une écluse à vide qui permet par son intermédiaire, l'introduction de l'échantillon dans la source. Ainsi on peut éviter de couper le vide chaque fois qu'on change l'échantillon et la manipulation est rapide et facile.

Points faibles de la méthode

Pour éviter l'effet de mémoire dû à la mesure précédente, il faut changer les filaments après chaque mesure.

Le contrôle de la température des filaments est assez difficile parce qu'il n'y a aucun indicateur et on ne peut se guider que sur l'intensité du courant de chauffage. Souvent la surcharge des filaments cause leur fusion, et il faut recommencer la manipulation. PALMER (39) indique un moyen de contrôle de la température des filaments de tungstène. Il émet un courant ionique d'environ 10^{-14} A à $2\ 700^{\circ}\text{C}$. Ce serait là la température limite d'utilisation des filaments de tungstène.

En cas d'emploi de multiples filaments, sous l'effet du chauffage ceux-ci se dilatent et peuvent se toucher en causant des courts-circuits. Il faut donc veiller, au cours du montage, à ce que les filaments soient bien tendus et l'intervalle entre eux assez grand.

Avantages de la source à effet thermoionique

La source à effet thermoionique est avantageuse car des micro-quantités d'échantillons sont suffisantes pour le garnissage des filaments. Par suite de l'absence de bombardement électronique, les gaz résiduels se trouvant à l'intérieur de la source ne sont pas ionisés, et le bruit de fond est beaucoup plus faible qu'en utilisant une source à bombardement.

c) - Source d'ions à étincelles sous vide

DENFSTER (12) étudie la possibilité d'utilisation des étincelles sous vide comme source d'ions. Ce type de source n'avait guère été utilisé jusqu'aux récentes recherches de CRAIG, ERROCK et WALDROM (9) qui l'ont mis au point, utilisant un spectromètre à double focalisation de MATTAUCH (32), qui emploie pour focaliser les ions, un champ électrique et un champ magnétique (voir figure 5).

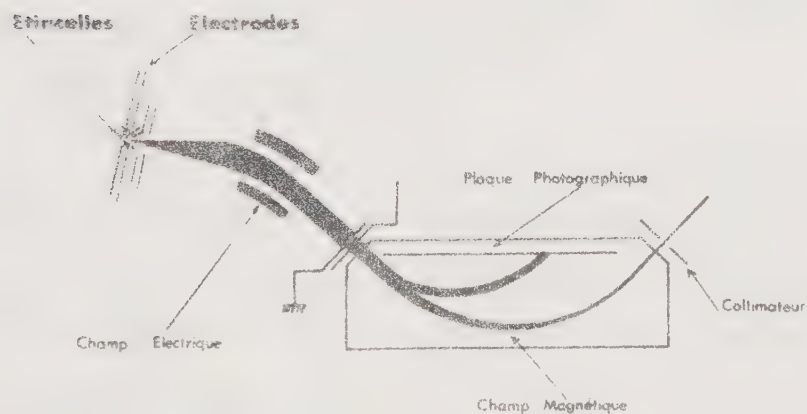


Figure 5 : Schéma de la source d'ions à étincelles sous vide.

On utilise une tension alternative de 50 KV dont la fréquence peut varier entre 10 000 et 100 000 impulsions par seconde, appliquée à deux électrodes séparées par 0,5 cm de distance. La substance à analyser est déposée sur les électrodes où elle-même constitue une des électrodes. La chaleur de l'étincelle évapore l'échantillon et les vapeurs sont ionisées sous l'action de la décharge.

Ce type de source d'ions a une très grande importance surtout dans le domaine des analyses des impuretés des métaux et de l'analyse isotopique des alliages et des substances non-conductrices (JAMES et WILLIAMS - 24).

CHAPITRE III

DESCRIPTION DE L'APPAREIL UTILISE POUR LES ETUDES

C'est un spectromètre de masse fabriqué par ATLAS WERKE BREMEN de type CH 4 qui a servi aux travaux de cette étude (voir figure 6).

Il offre la possibilité de travailler sur les échantillons gazeux et solides.

L'appareil est composé de trois parties essentielles :

- 1) Unité de séparation avec système de pompage,
- 2) Unité de commande électronique,
- 3) Unité d'enregistrement.

Nous avons muni l'appareil d'un système d'alimentation automatique en azote liquide des pièges des pompes à diffusion de mercure.

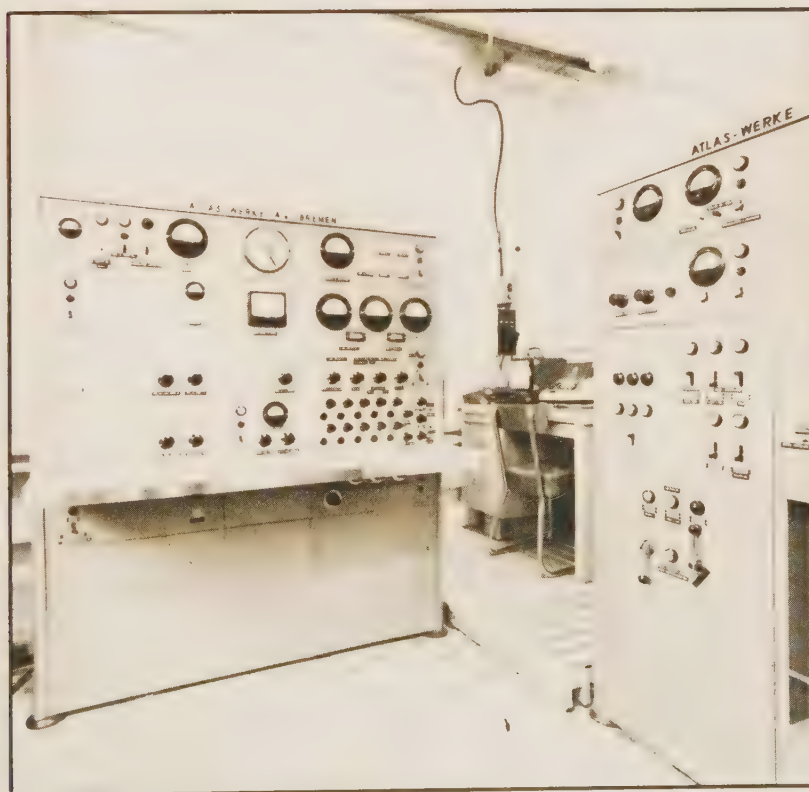
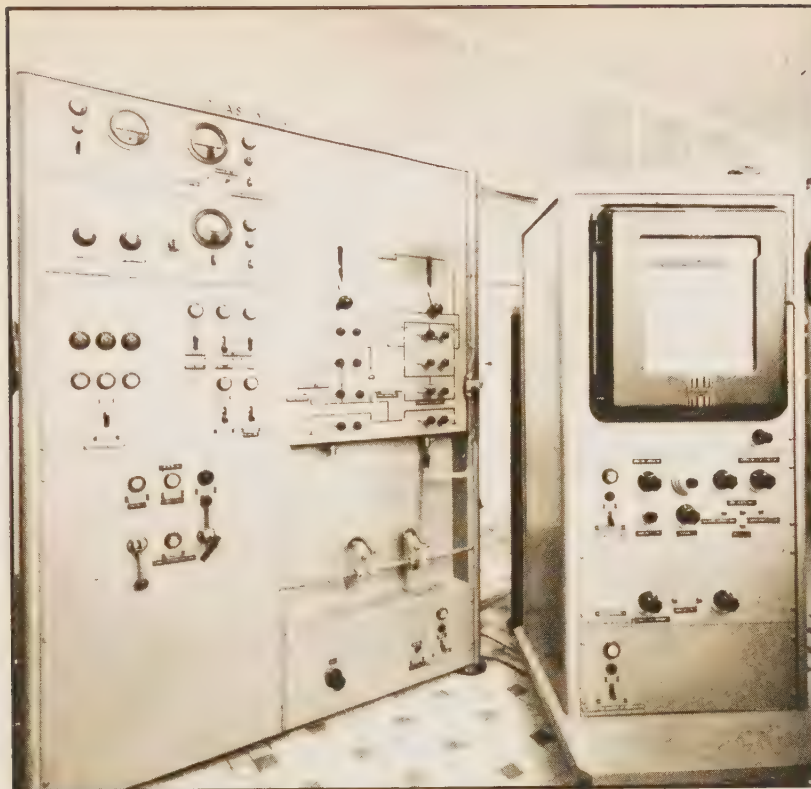
Les principales caractéristiques de notre appareillage et une description sommaire de son fonctionnement sont données ci-dessous.

1) - UNITE DE SEPARATION

L'unité de séparation est constituée par les organes suivants :

- a) - la source d'ions,
- b) - le tube de séparation,
- c) - le collecteur d'ions,
- d) - le multiplicateur d'électrons,
- e) - le préamplificateur,
- f) - l'électroaimant,
- g) - la ligne d'introduction des gaz,
- h) - l'écluse à vide,
- i) - le système de pompage.

Figure 6 : Photo du spectromètre ATLAS CH4.



a) - LA SOURCE D'IONS

L'appareil ATLAS possède une source combinée permettant le travail sur les échantillons gazeux ou solides.

La source à gaz est une source à bombardement électronique (type NIER), avec possibilité de variation du potentiel de bombardement entre 0 et 250 eV. La température normale de la source est de 250° C.

Il suffit de changer quelques parties mobiles pour transformer la source à gaz en une source à solide. Pour les solides, deux possibilités de travail s'offrent, soit par effet thermoionique au moyen de deux filaments, soit par le système nommé source à four, avec ionisation par bombardement électronique.

L'échantillon gazeux passe par une ligne munie d'une jauge pour contrôler la pression et régler la quantité à introduire dans la source.

L'échantillon solide est introduit dans la chambre d'ionisation au moyen d'une caissette, partie amovible de la source (figure 7). La caissette est montée différemment selon qu'on utilise la source thermoionique ou la source à four.

Sur la figure 7., on peut voir que la caissette contient une plaque de céramique sur laquelle sont fixés les filaments (A), ou le four avec bobinage chauffant (B), le repousseur d'ions (A et B) et les plaques extractrices (D).

La caissette, à l'aide de sa tige, peut être fixée sur le disque de l'axe mobile qui sert à l'introduire ou à la retirer de la source. Le contact des filaments est assuré par les vis (E).

La partie de la source où la caissette est logée est visible sur la figure (F).

b) - LE TUBE DE SEPARATION

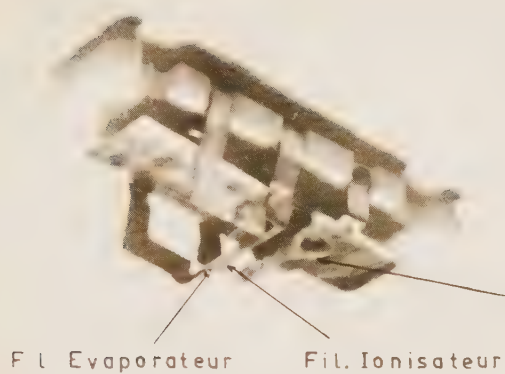
L'appareil est équipé d'un tube de séparation ayant un rayon de courbure de 200 mm, et un secteur de 60° du champ magnétique homogène.

La largeur de la fente d'entrée et de la fente de sortie varient suivant le système de collection.

Figure 7 : Photo de la partie amovible de la source de CH₄.

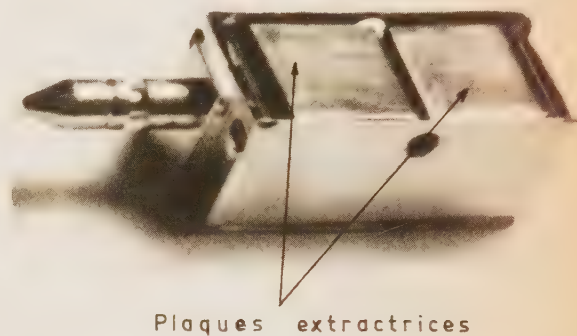
A

B

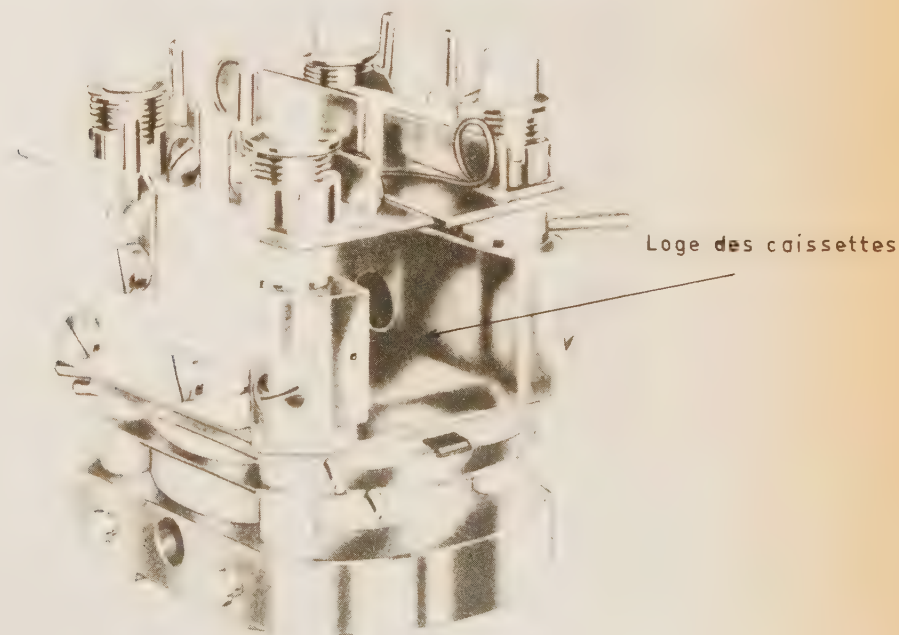


C

D



E



c) - LE COLLECTEUR D'IONS

Le système de collection des ions est un système classique de double collection. La figure (8) montre son fonctionnement :

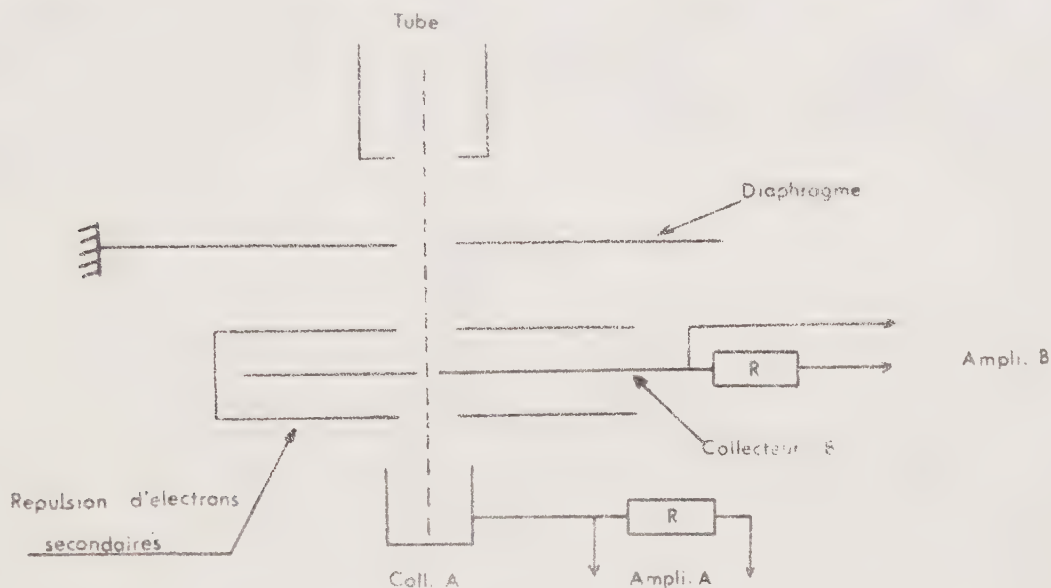


Figure 8 : Double collecteur d'ions

Le collecteur principal A est constitué d'une cage Faraday, de forme cylindrique commandant l'amplificateur A. Devant ce collecteur principal se trouve le deuxième collecteur B qui commande l'amplificateur B. Entre les collecteurs A et B ainsi qu'entre le collecteur B et le diaphragme relié à la masse, se trouvent des diaphragmes de répulsion des électrons secondaires ayant une tension faiblement négative.

Le système de double collection permet de faire des comparaisons directes entre deux masses différentes, par exemple entre les isotopes ^{238} et ^{235} de l'uranium.

d) - LE MULTIPLIATEUR D'ELECTRONS

Le multiplicateur d'électrons secondaires sert à collecter et à amplifier les faibles courants ioniques provenant d'un échantillon solide.

L'appareil ATLAS est équipé d'un multiplicateur type ALLEN (1) (voir figure 9).

Il est constitué de 17 dynodes à surface non activée. La différence de potentiel entre les dynodes peut varier de 112 à 182 V. donnant une différence totale entre le premier et le dernier dynode de 1,9 à 3,1 KV.

La résistance de sortie du collecteur est de $5 \cdot 10^7$ ohm; le signal à la suite de cette résistance est amplifié au moyen d'un amplificateur à courant continu puis dirigé vers un enregistreur. La puissance d'amplification est de 10^5 à 10^7 selon la différence de potentiel entre les dynodes. (Voir tableau 4).

Tableau 4

Facteur de multiplication en fonction de la tension

Tens. K.V.	Sens V.	Haut. pic	Cour.ion. 10^{-12} A. (1)	Fact. mult. 10^5
1,9	0,3	34,5	0,045	1
2,1	0,3	41,5	0,054	1,2
2,2	1	17,0	0,079	1,75
2,3	1	22,5	0,098	2,17
2,4	3	14,0	0,182	4,04
2,5	3	47,0	0,613	13,62
2,6	10	21,5	0,934	20,82
2,7	10	52,0	2,260	40,22
2,8	30	30,0	3,913	86,93
2,9	30	43,0	5,608	124,62
3,0	30	75,0	9,782	217,38
3,1	30	104,0	13,890	308,66

La puissance de multiplication peut être contrôlée en captant le courant ionique par le précollecteur d'où il passe à l'amplificateur par une résistance de 10^7 ohm.

(1) Le courant ionique a été calculé d'après les données du constructeur (57) admettant que le facteur de multiplication est 10^5 à une tension de 1,9 KV.

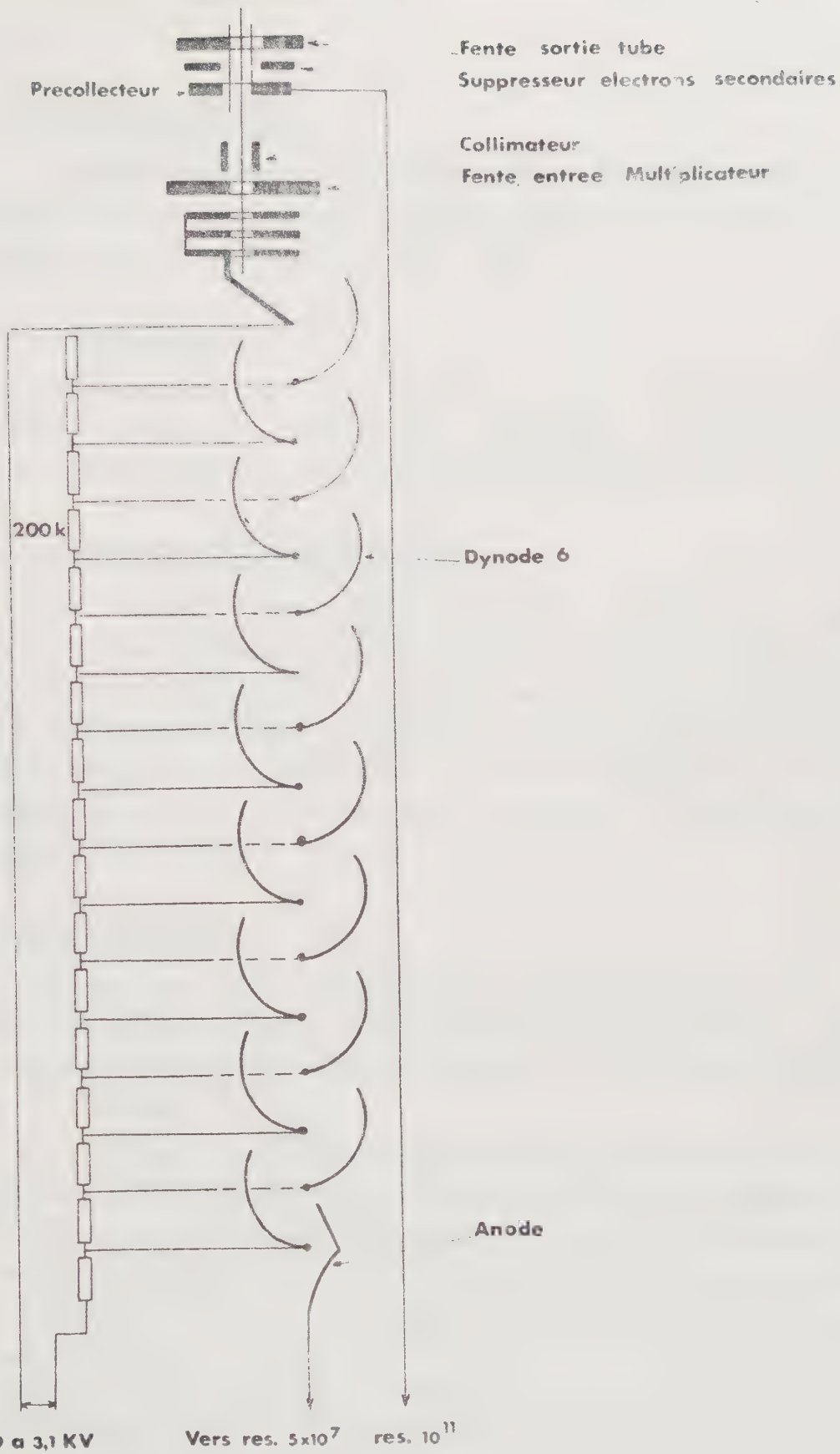


Figure 9 : Multiplicateur d'électrons secondaires.

e) - LE PREAMPLIFICATEUR

Le préamplificateur se trouve après les doubles collecteurs et précède l'amplificateur. Sa résistance d'entrée peut varier d'après le système de collection employé, entre 10^9 et 10^{11} Ohm.

f) - L'ELECTROAIMANT

L'électroaimant se trouve placé de part et d'autre du tube de séparation formant un secteur de 60° du champ magnétique. Il est alimenté par un courant continu, régulé, dont l'intensité peut varier entre 10 et 250 mA.

g) - LA LIGNE D'INTRODUCTION DES GAZ

Pour introduire des échantillons gazeux, il existe deux lignes indépendantes munies chacune d'un réservoir de 6 litres. La pression à l'introduction du gaz dans la source est réglée par un manomètre à membrane. Les réservoirs sont branchés par l'intermédiaire de vannes sur les pompes à vide. Ainsi, après les mesures, leur évacuation est vite réalisée, et l'échange des échantillons est rapide. Un système de chauffage est prévu pour élever la température des lignes.

h) - L'ECLUSE A VIDE

L'écluse sert pour l'introduction de l'échantillon solide, sans rupture du vide du spectromètre. Elle peut être pompée soit par la pompe à palette, soit par une pompe à diffusion d'huile, le vide dans l'écluse peut atteindre 10^{-5} mm Hg.

A l'intérieur de l'écluse (voir figure 10) se trouve l'axe (1) qui sert à échanger les caissettes dans la source. L'écluse est séparée de la source par une porte (2) dont l'ouverture et la fermeture commandées à l'aide d'un ressort (8) par la position de l'axe, s'effectuent automatiquement.

L'axe peut être entraîné soit par une manivelle (3), soit par un moteur électrique (4).

L'écluse est fermée vers l'extérieur par un disque en verre (5) et à l'aide d'une vanne (6), on peut faire une entrée d'air, à l'intérieur de l'écluse se trouve une cellule (7) destinée au dégazage préalable de la caissette contenant le nouvel échantillon.

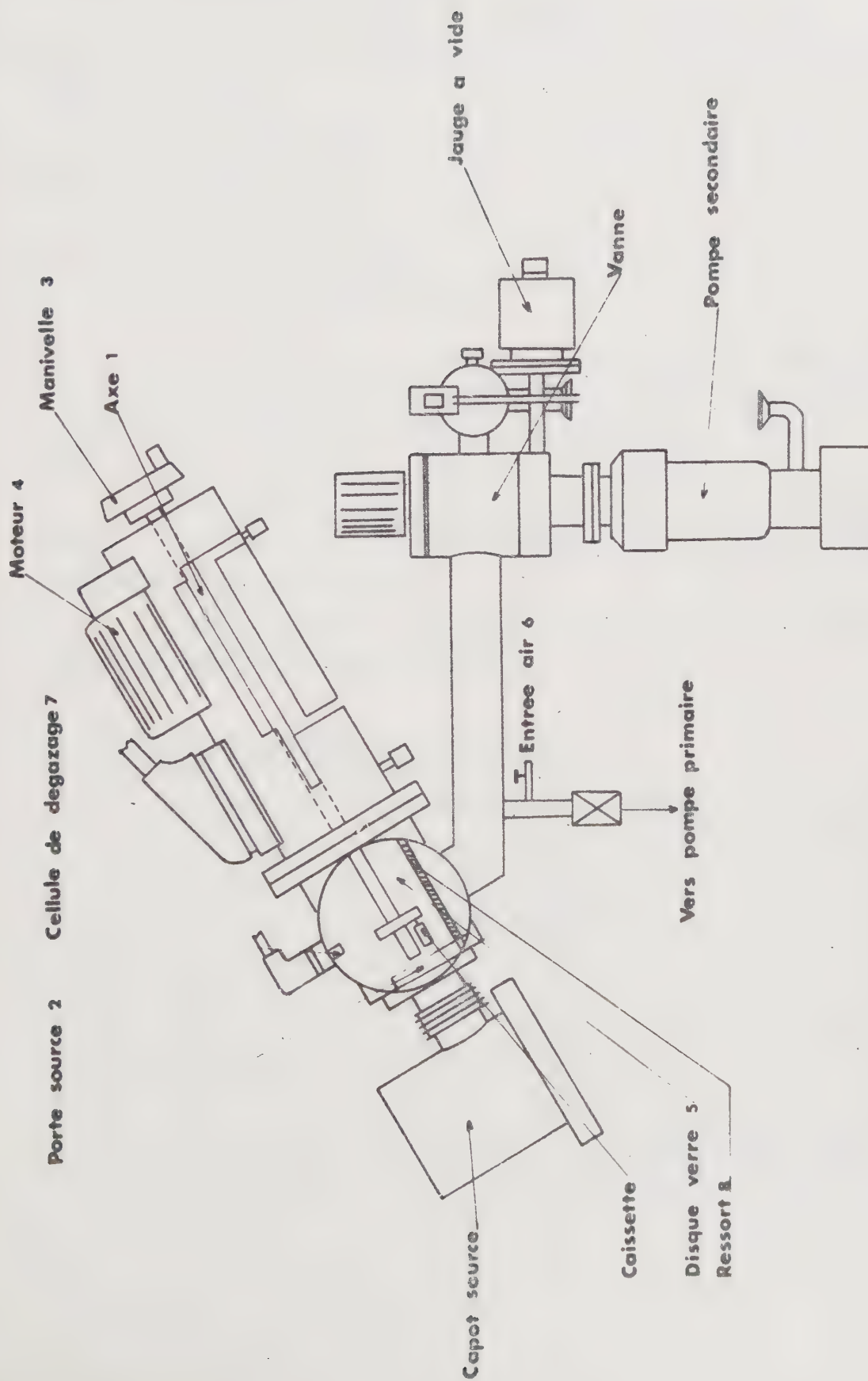


Figure 10 : Ecluse à vide

i) - LE SYSTEME DE POMPAGE

Le système de pompage est représenté sur la figure 11. Le vide primaire est établi par une pompe à palettes (1) pouvant produire un vide atteignant 10^{-3} mm Hg.

La pompe primaire dessert le système de pompage secondaire qui est constitué de trois parties :

- 1) pompes pour la source et le tube,
- 2) pompes pour la ligne d'introduction du gaz,
- 3) pompe de l'écluse à vide.

Le pompage de la source est assuré par deux pompes à diffusion de mercure (2 et 3) reliées à la source par les pièges à l'azote liquide (4 et 5), et une pompe BUSTER (6) à diffusion Hg, suivie d'un réservoir branché sur la pompe primaire. Le vide du tube est de 10^{-6} mm Hg.

La ligne à l'introduction est pompée par deux pompes à diffusion d'huile (7 et 8). Enfin, le vide secondaire de l'écluse est assuré par une pompe à diffusion d'huile (9).

La communication des parties secondaires avec la pompe primaire est réglée par une vanne magnétique (10).

2) - ENSEMBLE DE COMMANDE ELECTRONIQUE

Les parties de commande électronique sont les suivantes :

- a) - Commande du système d'ionisation,
- b) - Alimentation de la haute tension,
- c) - Réglage du courant de chauffage,
- d) - Mesure du vide du tube,
- e) - Alimentation du courant d'aimant,
- f) - Sélecteur du programme des masses,
- g) - Amplificateur du courant continu.

Les différents éléments de commande électronique sont placés dans les châssis indépendants et mobiles reliés au circuit électrique de l'ensemble.

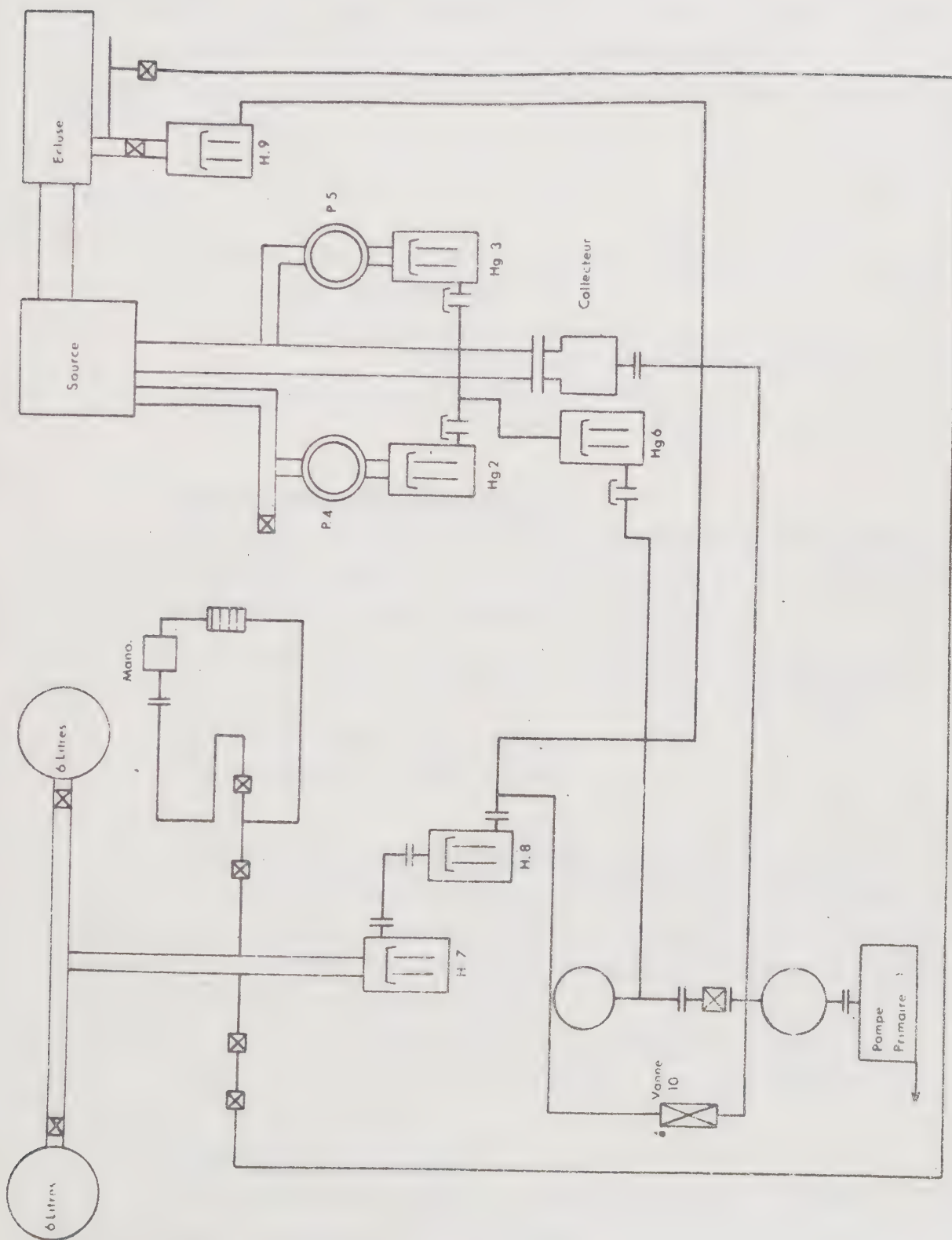


Figure 11 : Système de pompage

a) - Commande du système d'ionisation

Ce châssis permet d'une part le chauffage autorégulé du filament fournissant des électrons bombardant dans la source à gaz. Il permet d'autre part, le réglage et le contrôle des différents paramètres de la source : tension des plaques extractrices, énergie des électrons bombardant, température de la source, etc...

La tension des électrodes réglant le trajet des électrons est la suivante :

Filament électron-énergie réglable entre 0 et -75 V,

Collecteurs d'électrons + 30 V,

Ecran d'électrons, par rapport aux
filaments, réglable entre 0 et -9 V,

Plaque d'extraction, par rapport à la
chambre, réglable entre 0 et -8,5 V.

b) - Alimentation en haute tension

Le châssis fournit une tension stabilisée variable entre 1200 et 3 000 V. Il permet également le réglage de l'optique du faisceau ionique à l'aide des lentilles de focalisation et de déflexion.

La tension des lentilles de focalisation est réglable :

entre 75 et 100 %,

celle des lentilles de déflexion entre - 5 et + 17 %
de la tension d'accélération.

c) - Réglage du courant de chauffage des sources à solides

L'installation est destinée uniquement aux sources pour échantillons solides, soit source à four, soit source à émission thermique. Elle fournit un courant de chauffage stabilisé aux filaments d'ionisation de thermoémission ou à la bobine de source à four.

Le courant de chauffage pour le four est réglé à 1 A,

celui de la source à effet thermoionique est réglé entre 1 et 10 A.

d) - Mesure du vide du tube

Ce châssis sert à mesurer le vide du tube, en outre il fournit une sécurité car il commande un interrupteur automatique des alimentations haute

tension de la source du multiplicateur d'électrons, ainsi que du chauffage des filaments. Cette sécurité fonctionne dès que la pression dépasse le seuil de $3,5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg.

A l'aide d'un interrupteur auxiliaire, on peut mettre cette sécurité hors service.

e) - Alimentation du courant aimant

L'électroaimant est alimenté par un courant continu et stabilisé dont l'intensité est variable entre 10 et 250 mA, cet intervalle correspond à un balayage de masses entre 1 et 500.

Le balayage peut être commandé soit manuellement, soit automatiquement par le présélecteur des domaines à explorer. C'est le rôle du châssis sélecteur du programme des masses.

f) - Sélecteur du programme des masses

Ce châssis permet de déterminer le domaine du balayage par réglage automatique de l'intensité du courant de l'électroaimant au départ du balayage. A l'aide du sélecteur, on peut choisir la vitesse et la durée du balayage. Ces facteurs déterminent les limites du domaine balayé. La sensibilité de l'enregistrement peut être réglée également par cet appareil.

g) - Amplificateur du courant continu

Le courant ionique reçu sur le collecteur est d'abord converti en une tension par le préamplificateur, (une résistance de 10^9 à 10^{11} Ohm et une lampe électromètre) puis il traverse un amplificateur courant continu traditionnel.

Le gain maximum de l'amplificateur est 10^8 .

Au cours des mesures en source à solide, l'amplificateur à courant continu est hors service et il est remplacé par un multiplicateur d'électrons.

3) - UNITE D'ENREGISTREMENT

A - Enregistreur,

B - Pont de mesure.

A - Enregistreur

L'enregistreur utilisé est un appareil LEEDS et NORTHRUP, système Speedomax, modèle G, série S 60 000.

Il peut être relié au multiplicateur d'électrons, ou par le pont de mesure à l'amplificateur de courant continu.

B - Pont de mesure

On peut le considérer comme le contrôle central de l'appareil. Il joue le rôle médiateur entre les amplificateurs et l'enregistreur et, d'autre part entre le sélecteur de programme des masses et l'enregistreur.

Il permet la comparaison directe de deux masses par compensation et autres combinaisons de mesures.

Les données caractéristiques de l'appareil ont été citées d'après la description technique de ATLAS WERKE A.G. (55).

ALIMENTATION AUTOMATIQUE DES PIEGES D'AZOTE LIQUIDE

Les pompes secondaires à diffusion de mercure qui desservent le tube de séparation sont munies de pièges d'azote liquide pour empêcher toute remontée de vapeurs dans le tube. Ces pièges doivent être remplis constamment d'azote liquide. Dans ce but nous avons monté un système d'alimentation automatique (voir figure 12).

La bombe (1) d'azote est reliée aux bouteilles contenant l'azote liquide (2) par des vannes (3) commandées au moyen d'un contacteur (4) lui-même sous la commande électronique des résistances (5) immergées dans les réservoirs des pièges (6). Le contacteur tourné par un moteur électrique ouvre par période régulière les vannes. L'azote exerce alors une pression dans les bouteilles contenant l'azote liquide, celui-ci se débite dans les réservoirs des pièges. Quand le niveau d'azote liquide recouvre les résistances, celles-ci sont refroidies et commandent automatiquement la fermeture des vannes.

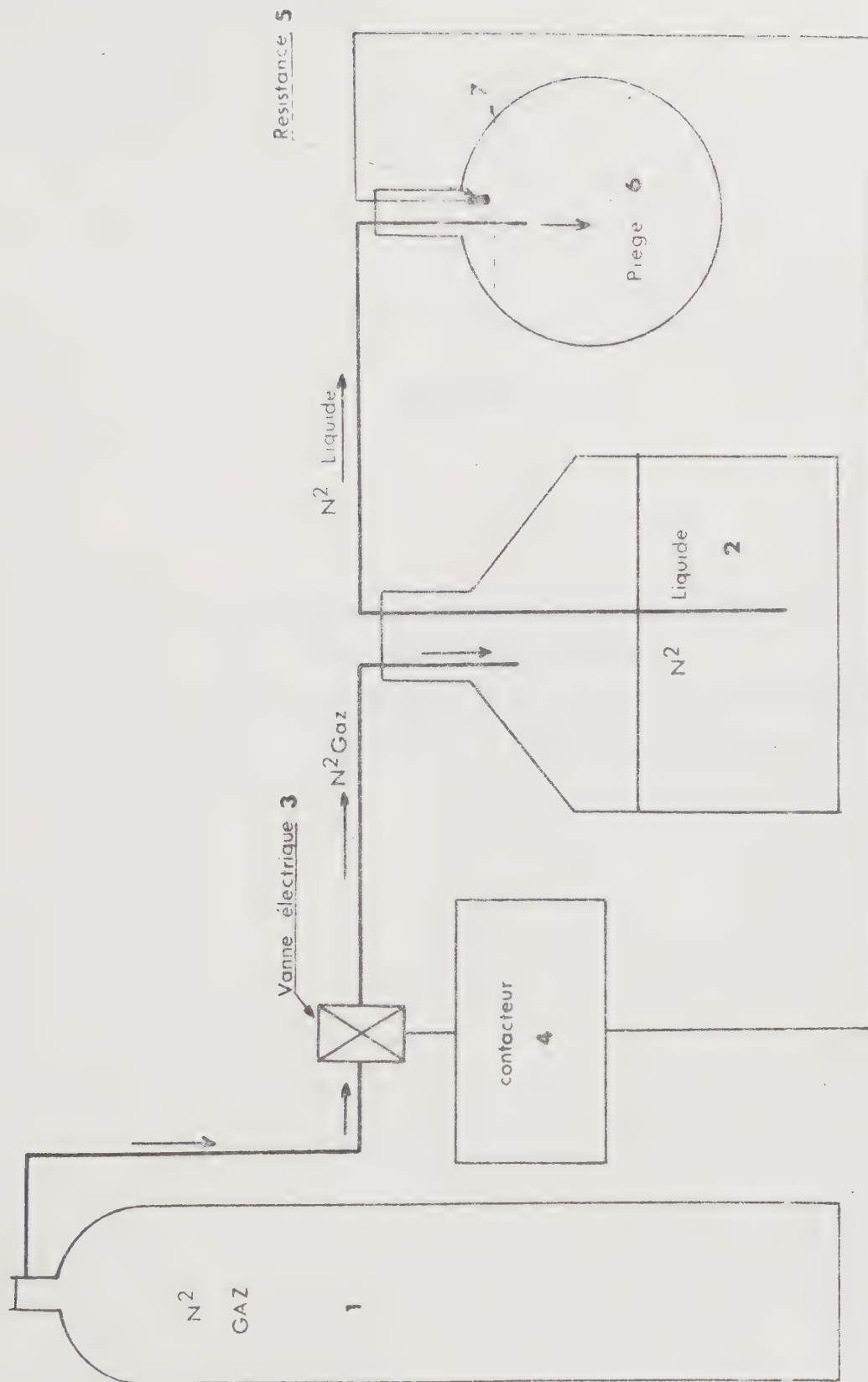


Figure 12 : Schéma de l'alimentation automatique des pièges d'azote liquide

DEUXIEME PARTIE

- IV - Analyse isotopique des solides
- V - Activation des filaments
- VI - Préparation de l'activateur au silicate de zirconium
- VII - Préparation de l'analyse isotopique.

CHAPITRE IV

ANALYSE ISOTOPIQUE DES SOLIDES

L'analyse isotopique des substances solides peut être réalisée par deux voies principales :

- 1) - par ionisation thermique,
- 2) - à l'aide d'une source à four.

Nous avons travaillé par la méthode de l'ionisation thermique.

1) - ORIGINE DES IONS AU COURS DE L'IONISATION THERMIQUE

Le courant ionique intégral de l'ionisation thermique a quatre origines, il provient :

- a) - des gaz résiduels entrant en collision avec le filament,
- b) - des ions métalliques émis par le filament,
- c) - des ions émis par les impuretés du filament,
- d) - de l'échantillon évaporé sur le filament.

Il est évident que les trois premiers sont cause du bruit de fond. Les conditions de travail doivent être choisies de façon que ces facteurs soient le plus atténués et que l'ionisation de l'échantillon soit la plus forte possible.

2) - EXAMEN DES POSSIBILITES DE L'IONISATION THERMIQUE

Selon les études expérimentales de YUASA (52) les quatre sortes d'ionisation suivent la loi de LANGMUIR (voir équation 12, page 15).

$$\frac{n^+}{n_0} = \exp \frac{e (W - \phi)}{K T.}$$

D'après l'équation ci-dessus, il est évident que pour un élément donné, excepté W et T, tous les autres membres de l'équation sont des constantes.

Pour obtenir une ionisation $\frac{n^+}{n_0}$ maximum, il faut choisir W et T de façon que la valeur du deuxième membre de l'équation soit maximum.

Suivant le caractère des substances à analyser il y a deux cas différents :

- 1) Le potentiel d'ionisation de l'élément est faible donc le terme $(W - \phi)$ est positif, par exemple les alcalins;
- 2) Le potentiel d'ionisation de l'élément est élevé et le terme $(W - \phi)$ devient négatif, par exemple Pb, etc...

Examinons mathématiquement le comportement de l'équation dans les deux cas.

Pour simplifier, admettons que :

$$(W - \phi) = x$$

1) Les éléments à potentiel d'ionisation faible:

$$x > 0$$

donc

$$\frac{x}{K T} > 0$$

par conséquent

$$\frac{x}{K T} \rightarrow \infty \quad \text{quand } x \rightarrow \infty \quad \text{et } T \rightarrow 0$$

donc

$$x \rightarrow \infty \quad \text{quand } W \rightarrow \infty$$

Il est évident que pour obtenir une ionisation $\frac{n^+}{n_0}$ maximum, l'équation est la suivante :

$$\frac{n^+}{n_0} \text{ max.} = r \exp \frac{e (W \text{ max} - \phi)}{K.T. \text{ min.}} \quad (13)$$

2) Les éléments à potentiel d'ionisation élevé

$$x < 0$$

et

$$\frac{x}{K.T.} < 0$$

$$\frac{xx}{K/T.} \rightarrow \infty$$

quand $x \rightarrow 0$ et $T \rightarrow \infty$

K et ϕ étant des constantes

$$\text{et } x = (W - \phi) < 0$$

$$x \rightarrow 0 \text{ quand } W \rightarrow \phi$$

par conséquent $\frac{n^+}{n_0}$ est maximum quand l'équation est la suivante :

$$\frac{n^+}{n_0} = \exp \frac{e (W_{\max} - \phi)}{K T_{\max.}} \quad (14)$$

D'après l'équation, pour ioniser à potentiel d'ionisation faible, il faut choisir pour filament un métal dont la fonction de travail soit la plus élevée possible, et procéder à l'ionisation à une température la plus basse possible. En réalité, pour les alcalins, le filament choisi est le plus souvent le platine et la température de travail est basse.

D'après l'équation de l'ionisation des éléments à potentiel d'ionisation élevé, la fonction de travail du filament doit être la plus grande possible et il est nécessaire de travailler à une température très élevée. Le métal du filament doit donc avoir un point de fusion très élevé. Le tungstène, le rhénium et le tantale conviennent.

CHAPITRE V

ACTIVATION DES FILAMENTS

Au cours du chapitre précédent, nous avons vu que le plomb étant un élément à potentiel d'ionisation élevé, le procédé de son ionisation suit l'équation 14. Pour obtenir un meilleur résultat, il y a donc deux possibilités :

- soit élever la température de l'ionisation,
- soit trouver un moyen d'augmenter la fonction de travail du filament.

L'élévation de la température est limitée par le point de fusion du filament. Il paraît donc plus avantageux de suivre la deuxième possibilité et d'augmenter sa fonction de travail.

1) - PRINCIPE DE L'ACTIVATION

Cette méthode consiste à couvrir le filament d'une couche dont la surface est plus active, donc la fonction de travail plus élevée que celle du métal original.

2) - DIFFERENTS ACTIVATEURS

Un grand nombre de substances sont examinées par différents chercheurs TILTON et ses collaborateurs (47) essaient le borax. INOUE (23) étudie le graphite, PANCHENKOV (40) analyse les alcalins sur silicate d'aluminium, YUASA (52) étudie également les silicates d'aluminium. PANCHENKOV (3) et ses collaborateurs remarquent que la présence de $Zr O Cl$ favorise l'effet d'activation du silicate d'aluminium. AKISHIN NIKITIN et PANCHENKOV (4) essaient le silicate de zirconium pour activer l'émission du plomb. Ils constatent une augmentation considérable de l'émission.

Cette méthode est recommandée par ZYKOV et STUPNIKOVA (54) pour les analyses du plomb des échantillons radioactifs.

3) - MESURES POUR ECLAIRCIR LE FONCTIONNEMENT DE L'ACTIVATEUR SILICATE DE ZIRCONIUM.

L'effet d'activateur le silicate de zirconium est constaté, mais son fonctionnement n'est pas expliqué dans la littérature. Nous avons au cours de cette étude entrepris un examen détaillé du fonctionnement de cet activateur pour essayer de l'expliquer.

Une série de mesures a été effectuée ayant pour but d'étudier le fonctionnement de l'activateur silicate de zirconium dans différentes circonstances.

L'influence de l'activateur sur l'émission blanche du filament et son comportement envers les gaz résiduels ont été effectués. Le comportement de l'émission en fonction de la température des deux filaments a été examiné. La structure des surfaces a été observée sous microscope. Le rôle respectif des différents composants dans l'activation a été étudié séparément. Les mesures ont été faites sur plomb commun et sur plomb radioactif sous formes de solution nitrique ou de poudre d'échantillons radioactifs. Différents métaux ont été employés comme filaments : tungstène, rhénium et platine. L'influence de l'activateur sur le résultat des analyses a été vérifié en ce qui concerne la composition isotopique des échantillons. Au terme de ces recherches, l'effet d'activation de substances autres que le silicate de zirconium a été expérimenté.

Les mesures décrites en détail au cours des chapitres ultérieurs ont permis de mieux connaître le fonctionnement de l'activation et par conséquent d'améliorer la technique.

CHAPITRE VI

PREPARATION DE L'ACTIVATEUR DE SILICATE DE ZIRCONIUM

1) - METHODE DE PREPARATION D'APRES LA LITTERATURE

La préparation du silicate de zirconium décrit par AKISHIN et ses collaborateurs (3) part de silicate de sodium et de sulfate de zirconium en solution aqueuse. Après avoir mélangé les deux solutions, ils lavent le précipité formé d'abord à l'eau bidistillée, puis deux fois à l'acide phosphorique à 50 %. Ils obtiennent finalement un produit contenant 40 % ZrO_2 et 60 % SiO_2 . ZYKOV et STUPNIKOVA donnent une description plus détaillée de la préparation. Ils dissolvent



chacun dans 2,5 ml d'eau, ils mélangent les deux solutions, et laissent reposer le précipité formé pendant quelques heures. Ils décantent et rincent le précipité d'abord à l'eau puis avec 5 ml d'acide phosphorique à 10 %.

On peut remarquer que la formule de silicate de sodium indiquée par les auteurs doit contenir une erreur puisque la formule $Na_2 SiO_7$ ne peut pas exister stœchiométriquement. Et de plus, une semblable formule n'est signalée dans la littérature pour aucun silicate de sodium. Nous avons donc employé pour la préparation de silicate de zirconium, le métasilicate de sodium $Na_2 SiO_3 \cdot 5 H_2O$.

2) - ESSAIS DES MODIFICATIONS

Le premier activateur a été préparé selon les indications de ZYKOV, mais nous avons utilisé les composés suivants :



Cet activateur s'est révélé efficace sur les sulfures de plomb, mais n'a eu aucun résultat sur les pechblendes.

2) Au cours d'un nouvel essai, le même processus a été suivi, mais le précipité après la première décantation n'a été rincé qu'avec 5 ml d'acide phosphorique. Le résultat a été nul même sur les sulfures.

3) Un troisième activateur a été préparé comme le précédent, mais avec l'emploi d'un centrifugeur. Le résultat a été identique au précédent.

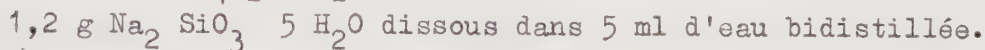
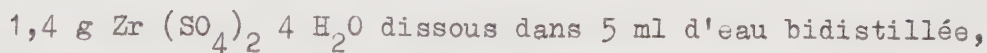
4) Effectuant une nouvelle préparation, nous avons cherché à modifier le rapport de la quantité des deux composants de la façon suivante :



sont dissous chacun dans 5 ml d'eau bidistillée. Le traitement a été semblable au troisième. Il a été remarqué que la consistance du précipité a été plus pâteuse que celles des précédents. Le résultat a toujours été nul.

Au cours de ces expériences, il a été observé que le filament activé a été rapidement rongé quand la température a dépassé un certain seuil. Ce phénomène a été attribué à la présence d'oxyde de sodium. Le tungstène est peu résistant aux alcalins. La quantité de sulfate de zirconium a donc été augmentée par rapport au silicate de sodium.

5) L'activateur suivant a été préparé ainsi :



Le mélange des deux solutions a été laissé au repos jusqu'à ce que le précipité se soit déposé. Après la décantation du surnageant, le silicate de zirconium a été repris par 10 ml d'acide phosphorique à 10 %. Cet activateur a donné le premier résultat sur la poudre de pechblende. Le spectre du plomb radiogénique a nettement apparu.

6) La préparation du sixième activateur a commencé comme celle du cinquième, mais le silicate de zirconium déposé a été centrifugé puis lavé par 10 ml d'acide phosphorique à 10 %, de nouveau centrifugé et finalement repris par 10 ml du même acide.

Le résultat a été meilleur que celui du n° 5. Le plomb de la pechblende est bien sorti, mais la décroissance a été assez rapide. Nous avons constaté alors que nos recherches étaient orientées dans une bonne voie.

7) Cet activateur a eu la proportion des composants identiques au précédent. Le précipité de silicate de zirconium décanté a été lavé deux fois à l'eau bidistillée, puis une fois à l'acide phosphorique à 10 %, et repris par 10 ml du même acide.

Cet activateur a donné enfin un résultat satisfaisant pour l'analyse isotopique du plomb radiogénique des pechblendes. L'émission a été intense et longtemps stable.

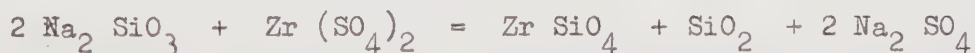
Encouragés par ce succès, nous avons essayé à l'aide de cet activateur l'analyse directe des poudres de minéraux secondaires de l'uranium. Le résultat n'a pas été satisfaisant, l'émission ayant été faible et instable. Une nouvelle série de recherches a été commencée, pour obtenir un activateur assez efficace sur les minéraux secondaires.

3) INFLUENCE DE SODIUM

La littérature signale que la présence des alcalins diminue l'émission effectuée sur les surfaces chauffées (CROUCH (8)).

Nous avons donc entrepris de vérifier l'influence de la teneur en sodium de l'activateur sur l'émission.

La réaction chimique de formation de l'activateur est la suivante :



La réaction produit du silicate de zirconium et de la silice insoluble ainsi que du sulfate de sodium soluble dans l'eau.

Il est évident que l'élimination du sulfate de sodium peut s'effectuer par de nombreux lavages.

Plusieurs activateurs ont été préparés de même façon, mais le nombre de lavages à l'eau bidistillée a été chaque fois augmenté. La teneur en sodium

de chaque préparation a été déterminée par photométrie de flamme, puis les activateurs ont été examinés dans le spectromètre de masse. Les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions pour chacun.

Les résultats de ces mesures sont portés sur le tableau 5 et figure 13.

Tableau 5

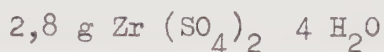
Influence de teneur en Na de l'activateur sur l'intensité de l'émission activée.

Emet.	Na %	Emiss.A. 10^{-13}	Remarques
Activ. I	2 %	1,95	1 fois rincé
Activ. II	0,7 %	3,2	2 fois rincé
Activ. III	0,15 %	16,5	4 fois rincé
Activ. IV	traces	25,9	Rincé jusqu'à la disparition de la réaction SO_4

On peut conclure de ces résultats que la diminution de sodium dans l'activateur résulte une augmentation spectaculaire de leur efficacité. Depuis cette constatation dans la préparation des activateurs, le sulfate de sodium a été soigneusement éliminé par de nombreux lavages.

4) - PROCEDE DE PREPARATION DE L'ACTIVATEUR

Notre procédé de préparation de l'activateur peut être résumé ainsi :



sont dissous séparément dans 10 ml d'eau bidistillée, puis les deux solutions sont mélangées et laissées au repos pendant 2 à 3 heures. Quand le précipité de silicate de zirconium est complètement déposé, le liquide surnageant est décanté. Puis le précipité est rincé à l'eau bidistillée chaude. Cette opération doit être répétée jusqu'à ce que l'eau de rinçage ne donne aucune réaction

avec quelques gouttes de la solution Ba Cl_2 . C'est le signe que le sulfate de sodium est éliminé. Le précipité doit être encore rincé deux fois à l'acide phosphorique à 10 %, puis stocké dans un becher en silice couvert.

A l'aide de cet activateur, il est possible d'analyser directement de la poudre des minéraux radioactifs aussi pauvres en plomb que les minéraux secondaires de l'uranium, les colombo tantalite et même les zircons, sans aucun traitement chimique préalable.

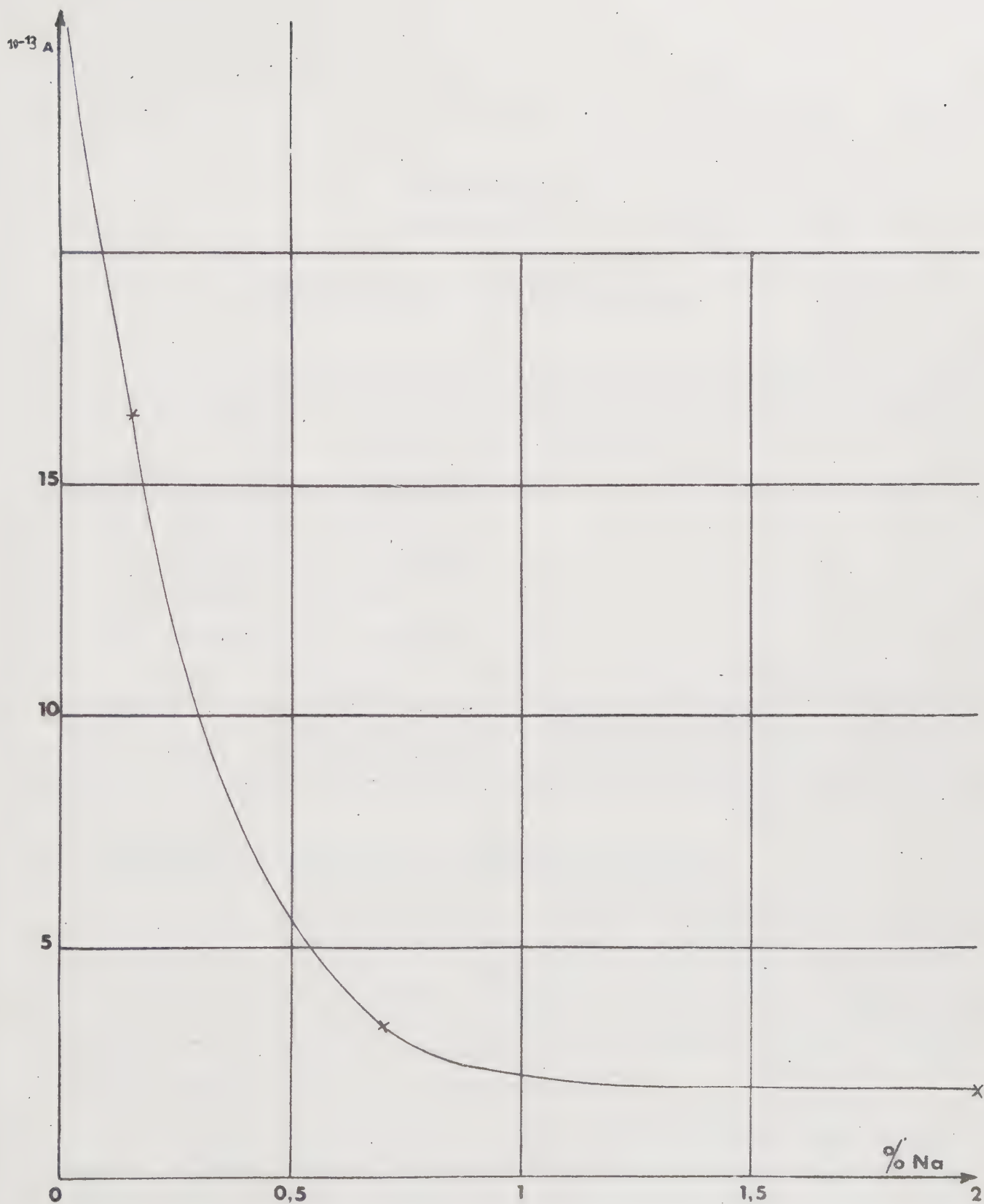


Figure 13 : Corrélation entre la teneur en Na de l'activateur de silicate de zirconium et l'intensité de l'émission du plomb.

CHAPITRE VII

PREPARATION DE L'ANALYSE ISOTOPIQUE

Le succès de l'analyse isotopique dépend de la préparation soignée de la caissette et de l'échantillon porté sur le filament. Après chaque analyse, il faut effectuer les manipulations suivantes :

- a) - démontage de la caissette,
- b) - échange des filaments,
- c) - nettoyage de la caissette,
- d) - charge du filament,
- e) - remontage de la caissette.

Après le démontage de la caissette, on enlève l'ancien filament des supports et on nettoie ces derniers par limage, puis grattage au papier émeri. Ensuite on fixe de nouveaux filaments sur les supports par soudure électrique par point. Le filament est taillé d'un ruban de tungstène de 0,025 x 0,75 mm.

1) - NETTOYAGE DES DIFFÉRENTES PARTIES DE LA CAISSETTE

Le nettoyage des différentes parties de la caissette est le suivant : les parties métalliques sont nettoyées d'abord au papier émeri très fin n° 0 pour enlever la métallisation qui couvre leur surface, jusqu'à ce qu'elles deviennent brillantes. La plaque de céramique est nettoyée par ébullition dans l'acide nitrique concentré pendant 2 à 3 heures jusqu'à ce qu'elle devienne blanche, puis on la rince à l'eau bidistillée.

Lorsque les filaments et le repousseur d'ions sont remontés sur la plaque de céramique, toutes les pièces de la caissette sont lavées à l'éther éthylique afin de les dégraisser, puis à l'eau bidistillée, et enfin séchées au moyen d'un sèche-cheveux. A partir de ce moment, il ne faut manipuler toutes ces pièces qu'avec des gants pour éviter de les graisser.

2) - TECHNIQUE DE CHARGE DU FILAMENT

La charge du filament se déroule sur une installation destinée à cette opération, voir figure 14.

Elle est constituée par un disque en matière plastique (1) sur lequel deux segments de cercle (2 et 3) sont montés de façon à laisser entre eux un espace destiné à recevoir la plaquette de céramique (4) de la caissette. Deux pitons (5 et 6) délimitent en longueur la place de la plaque de céramique dans cet espace. Deux crochets mobiles (7 et 8) servent à la fixer sur le disque. Le chauffage des filaments montés sur la plaque est assuré par un courant de 6 V. fourni par un transformateur (9). Son intensité est réglable entre 0 et 5 A. à l'aide d'un rhéostat (10) et indiquée par un ampèremètre (11). Le contact est assuré par les lamelles métalliques touchant les vis de contact (12 et 13) quand la plaque est montée sur le dispositif. Le chauffage des deux filaments est interchangeable à l'aide d'un commutateur (14).

A l'aide d'une petite spatule en verre, une quantité d'activateur de la grosseur d'une tête d'épingle est posée sur un verre de montre. Quelques milligrammes d'échantillon très finement broyés sont ajoutés et mélangés à l'activateur à l'aide d'un fil de platine aplati à l'extrémité. Le filament est badigeonné avec ce mélange, ensuite chauffé graduellement jusqu'à 500° environ. Plusieurs couches superposées peuvent être ainsi portées sur le filament. Il est recommandé de ne pas le chauffer au rouge pour éviter son oxydation qui diminue sa durée de vie. Au début du chauffage, la couche se gonfle, puis une effervescence se produit signalant le départ de l'eau et l'attaque de l'échantillon par l'acide. Vers 500° une fumée blanche apparaît : l'anhydride phosphorique provenant de la décomposition thermique de l'acide phosphorique. Quand le filament est chauffé jusqu'à la disparition des fumées blanches, il est prêt à être introduit dans la source. La plaque de céramique est alors démontée du dispositif, puis les plaques extractrices sont fixées sur elle, l'ensemble est placé dans la caissette qui est alors introduite dans la source après contrôle des contacts pour éviter les courts-circuits éventuels.

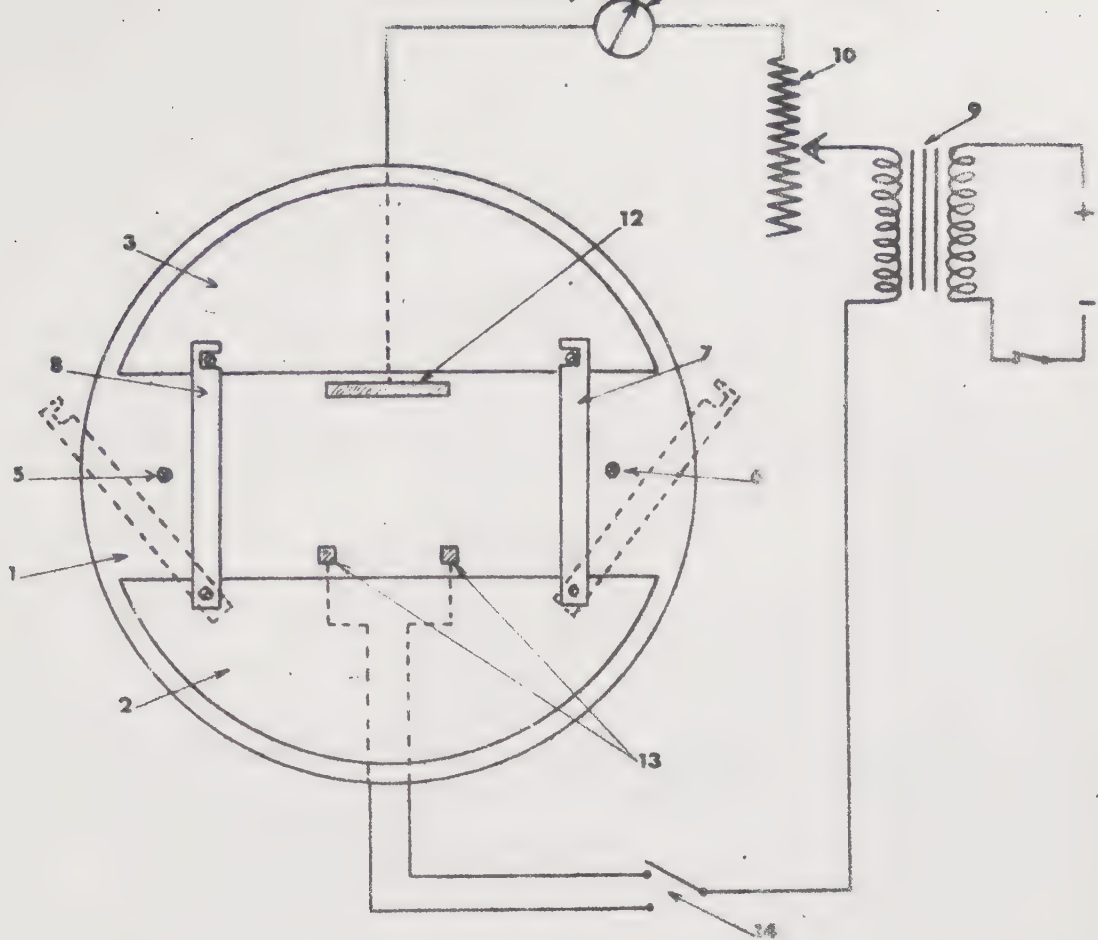


Figure 14 : Installation pour le chargement des filaments.

TROISIEME PARTIE

- VIII - Examen du spectre émis sur filament de tungstène
- IX - Etude de l'émission des différents plombs sur filament de tungstène
- X - Influence de la température des filaments sur l'émission du plomb
- XI - Stabilité de l'émission du Pb dans les différentes conditions
- XII - Etude des surfaces sous microscope
- XIII - Contrôle de la composition isotopique du Pb
- XIV - Etude de l'émission du plomb sur différents filaments
- XV - Activation d'autres éléments par le silicate de zirconium.

CHAPITRE VIII

EXAMENS DU SPECTRE EMIS SUR FILAMENT DE TUNGSTENE

Le tungstène est la matière employée le plus souvent comme filament dans les spectromètres de masses.

La fonction de travail de sa surface est 4,52 V, donc assez moyenne, mais selon WEIERSHAUSEN (51) la surface de tungstène se couvre à 1 200° K d'une couche d'oxyde de tungstène dont la fonction de travail est 6,5 V. Son point de fusion atteignant 3 370° C, il permet l'ionisation des éléments dont le potentiel d'ionisation est élevé.

Le tungstène présente cependant un inconvénient, sa sensibilité aux gaz. Les îles d'oxyde de tungstène formées sur la surface provoquent l'instabilité de l'émission, tandis que les carbures de tungstène WC et W₂C ayant des points de fusion respectivement 2 777° C et 2 857° C, diminuent fortement celui du filament.

1) - EMISSION PROPRE DU FILAMENT DE TUNGSTENE BRUT

Une étude systématique a été faite pour observer le spectre du bruit de fond du filament de tungstène d'abord à l'état naturel, ensuite couvert d'une couche d'activateur.

La température du filament a été progressivement augmentée et l'apparition des différents éléments a été observée.

Le tableau 6 montre l'ordre d'apparition des différents éléments dans le spectre de l'émission propre du filament de tungstène.

On peut observer également des masses provenant des ions multipliés du potassium, 78, 80, 117, 119, 121, 156, 158, 160, 195, 197, 199, 234, 236, 238, 273, 275, 277 et même à 312, 314 et 316, ces derniers correspondent à un ion multiple d'ordre 8.

Tableau 6

L'ordre d'apparition du spectre des différents éléments dans
l'émission propre du filament tungstène.

Elem.	Temp. °C	Masses
K	350	39, 41
Na	700	23
Li	750	6, 7
Rb	800	85, 87
Cs	1200	133
Ba	1800	134, 135, 136, 137, 138
Tl	1850	203, 205
Bi	1900	209
Pb	1950	204, 206, 207, 208
W	2000	180, 182, 183, 184, 186

Le domaine du spectre contenant le plomb, donc de 180 à 220, a été examiné encore plus méticuleusement.

Dans cette partie du spectre, on peut trouver les masses suivantes :

W : 180, 182, 183, 184, 186 multiples d'ordre 5 du K 195, 197, 199,

WO : 196, 198, 199, 200, 202,

Tl : 203, 205,

Pb : 204, 206, 207, 208,

Bi : 209

WO₂ : 212, 214, 215, 216, 218.

Donc c'est le tungstène et ses oxydes qui dominent dans ce domaine.

Le WO₂ est en général assez rare, et disparaît vite. Le WO disparaît aussi rapidement avec la température croissante du filament. Le Tl et le Bi apparaissent avant le plomb car leur énergie d'ionisation est plus faible, mais surtout le thallium diminue au moment où le plomb commence à croître, le bismuth présente le même phénomène.

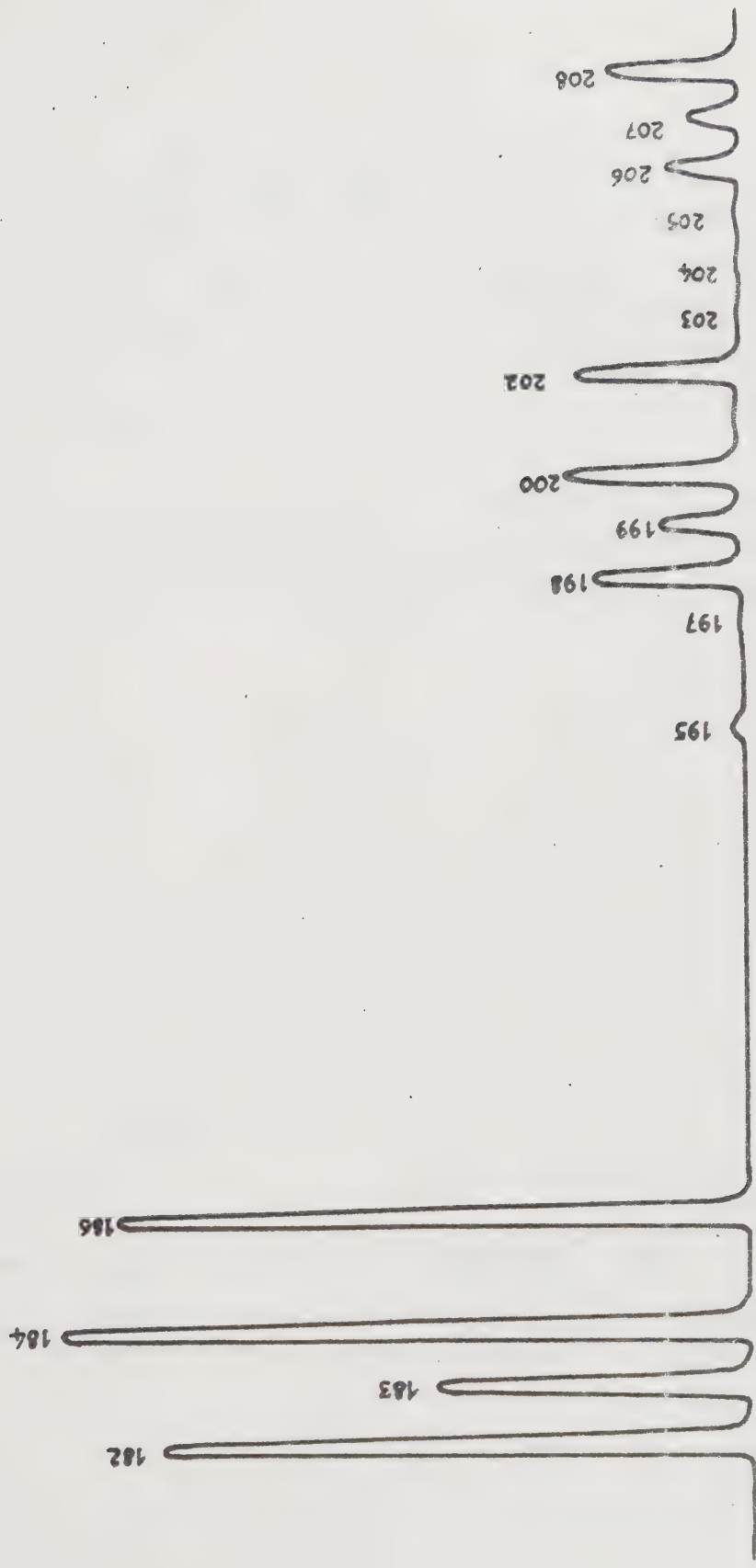


Figure 15 : Emission propre du filament W brut dans le domaine entre les masses 180 et 210.

A la fin, ne restent dans le spectre que le tungstène et le plomb. On peut utiliser le tungstène ou le WO et même le Tl ayant des spectres caractéristiques, comme référence au cours du réglage et de la focalisation de l'appareil. Le W peut servir à l'estimation de la température du filament, car d'après PALMER (39), le courant ionique de W est à $2\,700^{\circ}\text{C}$ env. 10^{-14}A .

La figure 15 montre le spectre du bruit de fond dans le domaine du plomb.

La corrélation entre l'émission du plomb du filament et la température de ce dernier a été observée. Les tableaux 7 et 8 contiennent les résultats de nos mesures, et la figure 16 représente graphiquement cette corrélation.

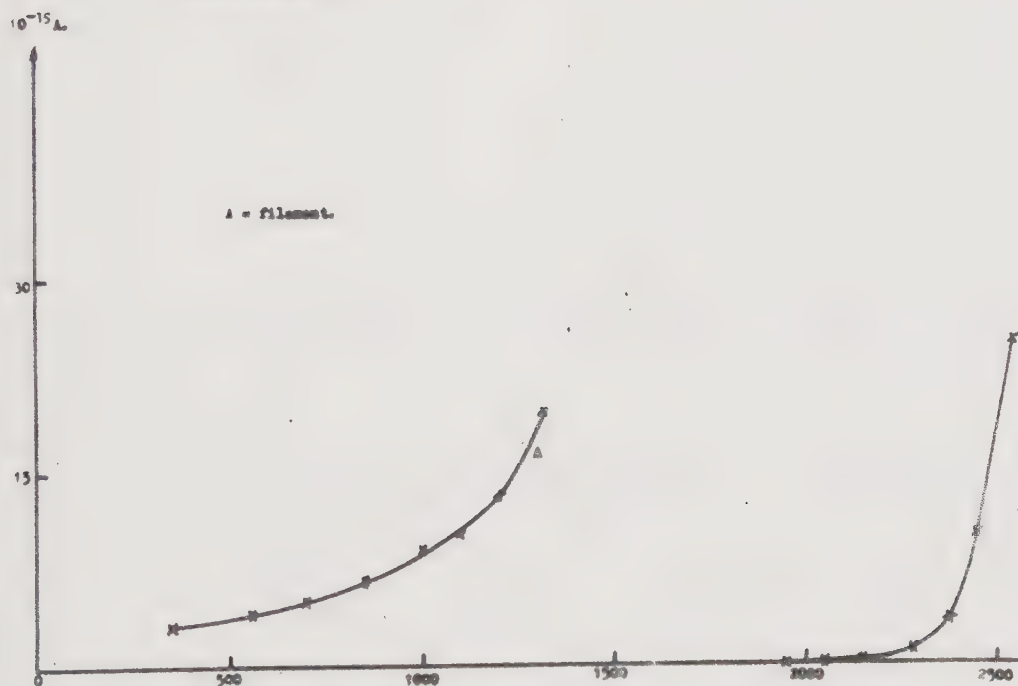


Figure 16 : Corrélation entre le courant ionique du Pb provenant de l'émission propre du filament W brut, et la température des filaments.

Tableau 7

Influence de la température du filament ionisateur tungstène
sur l'émission de plomb du filament à l'état naturel.

Temp. du Fil. ion. °C	Temp. du Fil. évap. °C	Sens V.	Haut. du pic 208mm	Emis. Cour. 10^{-15} A.
2600	---	1	132	57,4
2560	---	1	59	25,6
2450	---	1	23,5	10,2
2380	---	0,3	28	3,39
2280	---	0,1	26	1,13
2150	---	0,1	7	0,30
2050	---	0,03	10	0,13
1950	---	0,03	5	0,06

Tableau 8

Influence de la température du filament évaporateur sur
l'émission de plomb du filament tungstène à l'état brut.

Temp. du Fil. év. °C	Temp. du Fil. ion. °C	Sens V.	Haut. du pic 208 mm	Emis. Cour. 10^{-15} A.
1440	2380	0,3	138	19,7
1320	2380	0,3	137	19,6
1200	-	-	110	14,3
1100	-	-	87	11,3
1000	-	-	69	9,0
870	-	-	50	6,5
750	-	-	40	5,2
560	-	-	32,5	4,2
350	-	-	26	3,4

2) - EMISSION PROPRE DU FILAMENT TUNGSTENE ACTIVE.

a) Gaz résiduels

Le bruit de fond d'un ensemble de deux filaments a été examiné dans les conditions suivantes : le filament évaporateur a été couvert d'une couche d'activateur et le filament ionisateur est resté à l'état naturel.

On remarque au début de l'émission une grande différence par rapport à l'émission des filaments de tungstène sans traitement. Le spectre dans un large domaine est couvert de pics bien développés (voir figure 17). On ne peut distinguer aucun élément parce que même l'émission de tungstène est couverte par ces masses parasites. En examinant un assez large domaine du spectre, on peut découvrir un certain groupement assez régulier et périodique qui démontre nettement qu'il s'agit de substances organiques. Les masses disparaissent rapidement en augmentant le chauffage du filament évaporateur couvert d'activateur. Donc on peut supposer qu'il s'agit des gaz résiduels absorbés par la surface très active de la couche d'activateur. Après une recherche systématique, nous les avons identifiés comme étant des masses de polytétrafluoro-éthylène, c'est à dire du Téflon. Il a été constaté que du presse étoupe de l'écluse à vide, des copeaux de Téflon sont entraînés par l'axe d'introduction à l'intérieur de la source.

Une description plus détaillée de ce phénomène sera donnée au prochain chapitre. Après un dégazage assez énergique du filament évaporateur par chauffage à environ 1 000° C, les gaz résiduels disparaissent et on peut observer l'émission propre du filament activé.

b) Spectre du filament

Il diffère peu de celui des filaments non traités. On retrouve les mêmes éléments qu'auparavant, et en plus, au début de l'émission, des masses de zircon. Elles doivent être émises par les traces de sulfate de zirconium restant dans l'activateur. Après un certain temps de chauffage, ces masses disparaissent prouvant ainsi qu'elles ne proviennent pas du silicate de zirconium toujours présent sur le filament dont le point d'évaporation est si élevé, qu'il ne donne pas d'ions de zircon.

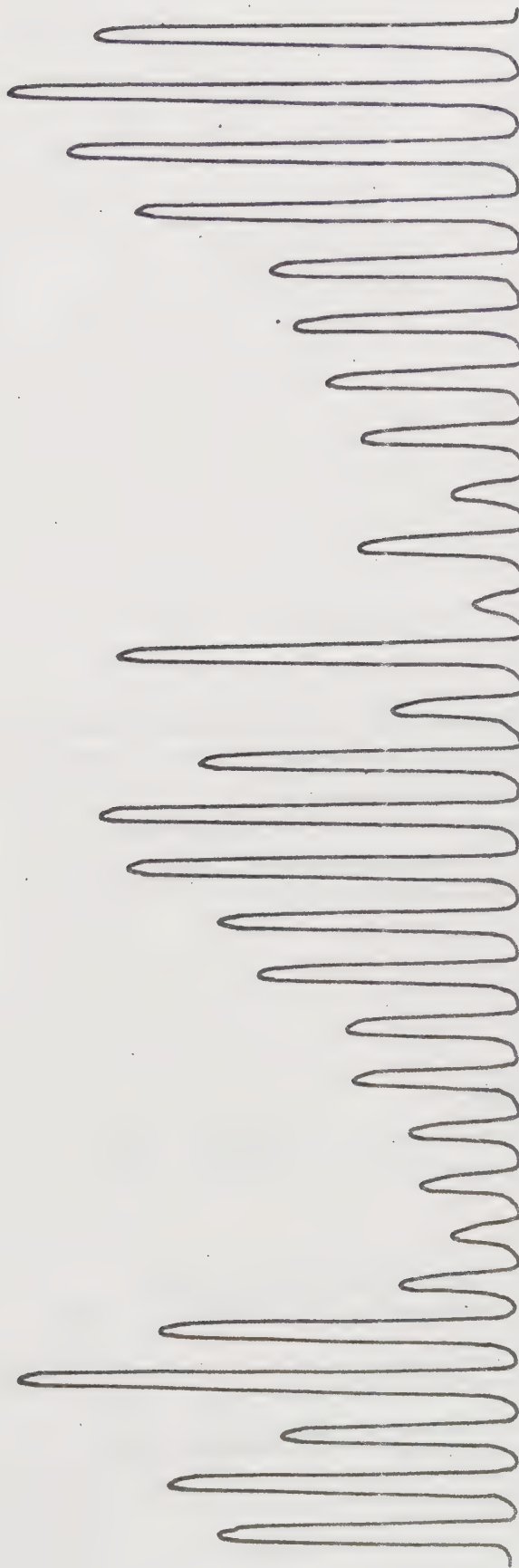


Figure 17 : Début de l'émission propre du filament W activé au Zr SiO_4 en présence de gaz résiduels.

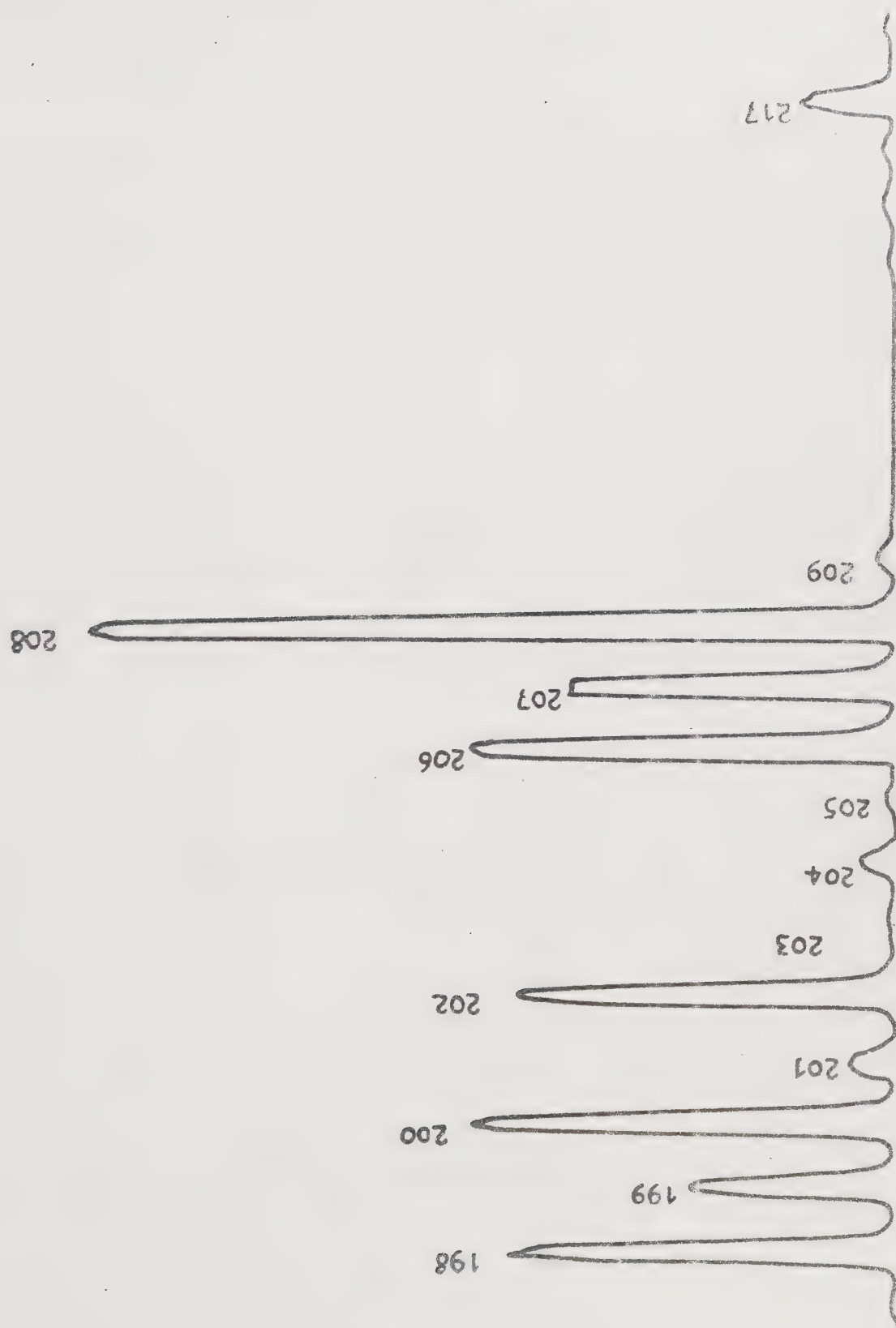


Figure 18 : Emission propre du filament W activé au Zr SiO_4 dans le domaine du Pb.

Comme éléments nouveaux dans le domaine du plomb, on peut trouver les métaphosphite et métaphosphate de baryum qui donnent des masses détectables : 197, 198, 199, 200, 201, 213, 214, 215, 216 et 217 (voir figure 18) correspondant à leurs formules chimiques $Ba PO_2$ et $Ba PO_3$.

Le comportement de l'émission du plomb est identique à l'émission des filaments non traités. Il est donc permis de supposer que le plomb provient dans ce cas uniquement du filament d'ionisation chauffé à une température élevée. Le filament évaporateur n'émet pas de plomb à sa température de travail. Les tableaux 9 et 10 donnent les résultats de nos mesures et la figure 19 montre la corrélation entre la température des filaments et l'émission du courant d'ions du plomb.

3) - CONCLUSION

On peut conclure que l'influence de l'activateur sur le spectre propre du filament se manifeste uniquement par l'introduction des masses de $Ba PO_2$ et de $Ba PO_3$ dans le domaine du plomb. Ces masses disparaissent d'ailleurs rapidement. L'activateur exerce donc son effet sur les substances se trouvant à l'intérieur de la couche de silicate de zirconium mais n'influence pas beaucoup l'émission propre du filament traité.

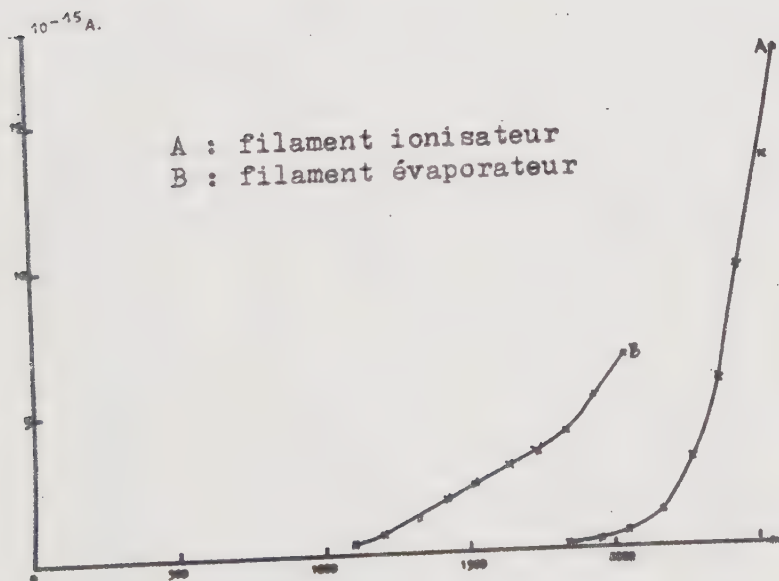


Figure 19 : Corrélation entre le courant ionique du Pb provenant de l'émission propre des filaments W en fonction de leur température quand le filament évaporateur est activé au $Zr SiO_4$;

Tableau 9

Influence de la température du filament ionisateur sur l'émission de plomb provenant de pollution des filaments dans le cas où le filament évaporateur est activé au $\text{Zr}(\text{SiO}_4)_2$

Temp. du Fil. ion. °C	Temp. du Fil. évap. °C	Sens V	Haut. du pic 208 mm	Emis. cour. d'ions 10^{-15} A.
2600	1640	0,3	131	17
2560	-	-	102	13,3
2450	-	-	70	9,1
2380	-	-	44	5,7
2280	-	-	22,5	3,0
2170	-	-	9,5	1,2
2050	-	0,1	14	0,6
1950	-	0,1	6	0,26
1840	-	0,1	3	0,13

Tableau 10

Influence de la température du filament évaporateur activé au $\text{Zr}(\text{SiO}_4)_2$ sur l'émission du plomb provenant de pollution des filaments.

Temp. du Fil. évap. °C	Temp. du Fil. ion. °C	Sens V.	Haut. du pic 208mm	Emis. cour. d'ions 10^{-15} A.
2050	2280	0,3	54	6,6
1950	-	-	40	5,2
1840	-	-	30	4,0
1740	-	-	25	3,26
1640	-	-	22	2,86
1520	-	0,1	53	2,30
1420	-	-	41	1,78
1320	-	-	28	1,12
1200	-	-	15,5	0,65
1100	-	-	9	0,4

4) - GAZ RESIDUELS, TEFLON

Il a été mentionné au chapitre précédent le phénomène constaté au cours des analyses effectuées avec filament activé. Une forte émission de toutes les masses dans un certain domaine du spectre a été remarquée. Des pics très grands à certains endroits sont apparus et se sont répétés au cours de l'analyse. Il a été trouvé par exemple, un très fort pic à la place de masse 204, qui a fortement gêné le travail. Tout le domaine de plomb a été envahi par les pics parasites plus ou moins grands.

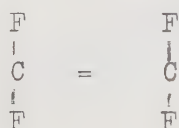
a) Influence du chauffage sur les masses parasites.

Le comportement de ces pics a été examiné en chauffant les filaments, leur diminution a toujours été la conséquence de la température croissante, surtout quand le filament couvert de l'activateur a été chauffé. En observant le spectre des éléments à composition isotopique connue, par exemple le tungstène ou le plomb commun, il a été constaté que la présence de certains pics parasites (voir figure 20), modifie sérieusement le spectre de tungstène ainsi que celui du plomb.

Nous avons enregistré le spectre dans un large domaine de masses (de 120 à 300) et constaté des groupements réguliers. La présence de produits organiques était donc évidente. On a constaté qu'après chauffage assez long et énergique des filaments, ces masses de parasites ont disparu et le vrai spectre de tungstène et de plomb est apparu. Il s'agissait donc de gaz résiduels absorbés par la couche d'activateur et réévaporés au cours du chauffage des filaments. Pour leur identification, les tableaux des masses donnés par l'American Petroleum Institute (58) ont donné des renseignements utiles. Il a été constaté que les masses se trouvant dans ce domaine élevé du spectre ne peuvent pas provenir des huiles des pompes à vide. On a trouvé des masses provenant des polyfluoroéthylènes. Donc, notre attention a été attirée par le produit employé comme joint dans le spectromètre de masse, le téflon qui est une tétrafluoroéthylène polymérisée.

b) Composition chimique du téflon

La formule monomère du tétrafluoroéthylène est :



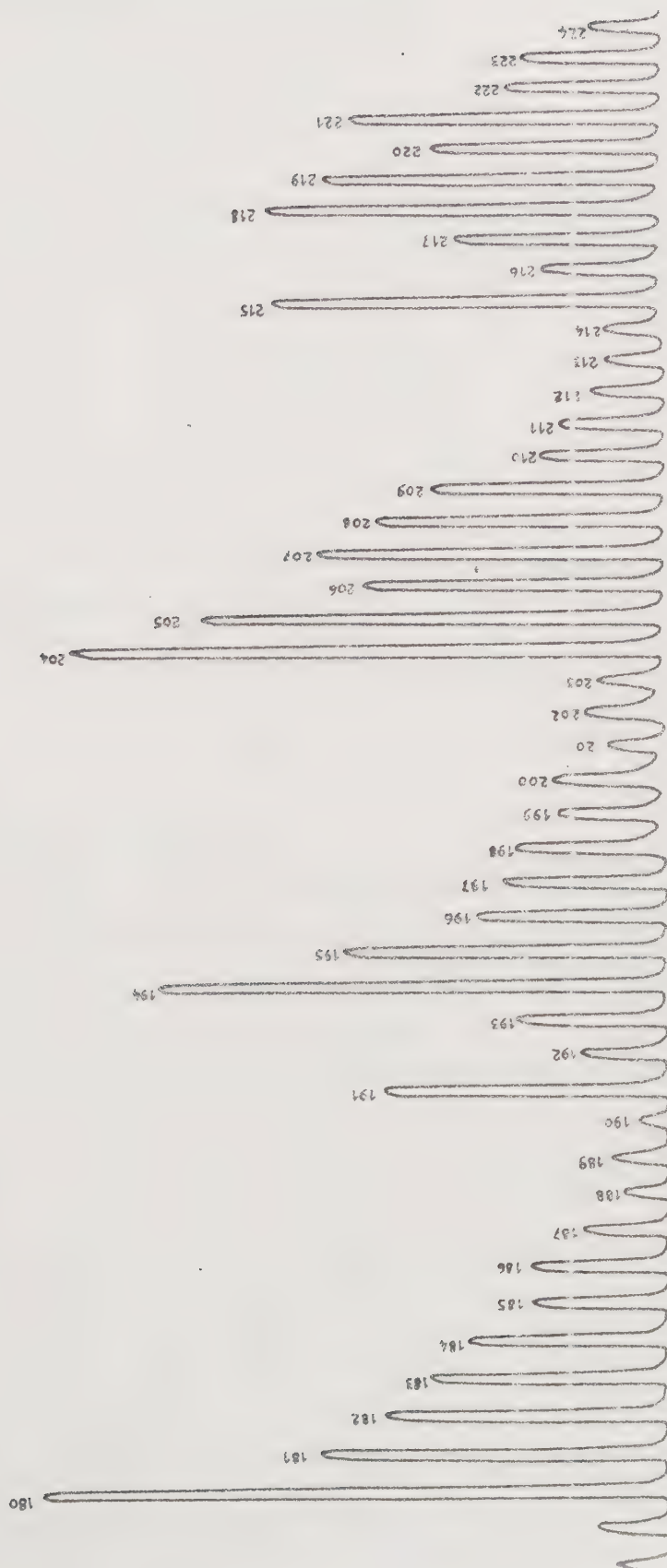
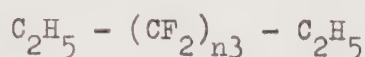
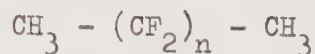


Figure 20 : Modifications du spectre dans le domaine du Pb en présence du téflon.

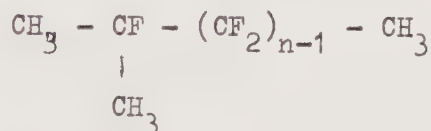
Il peut se polymériser de la façon suivante :



Les chaînes sont formées par des radicaux alkyles et il peut y avoir plusieurs sortes de familles selon la radical alkyle qui termine les chaînes.



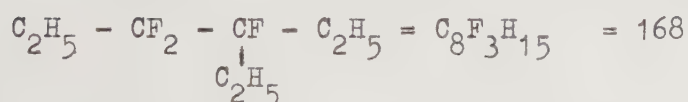
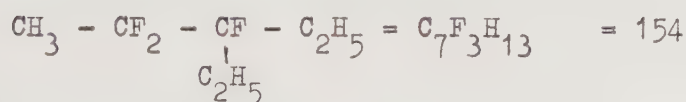
Même les radicaux alkyles donnant des chaînes latérales peuvent se substituer aux fluores des chaînes polymérisées.

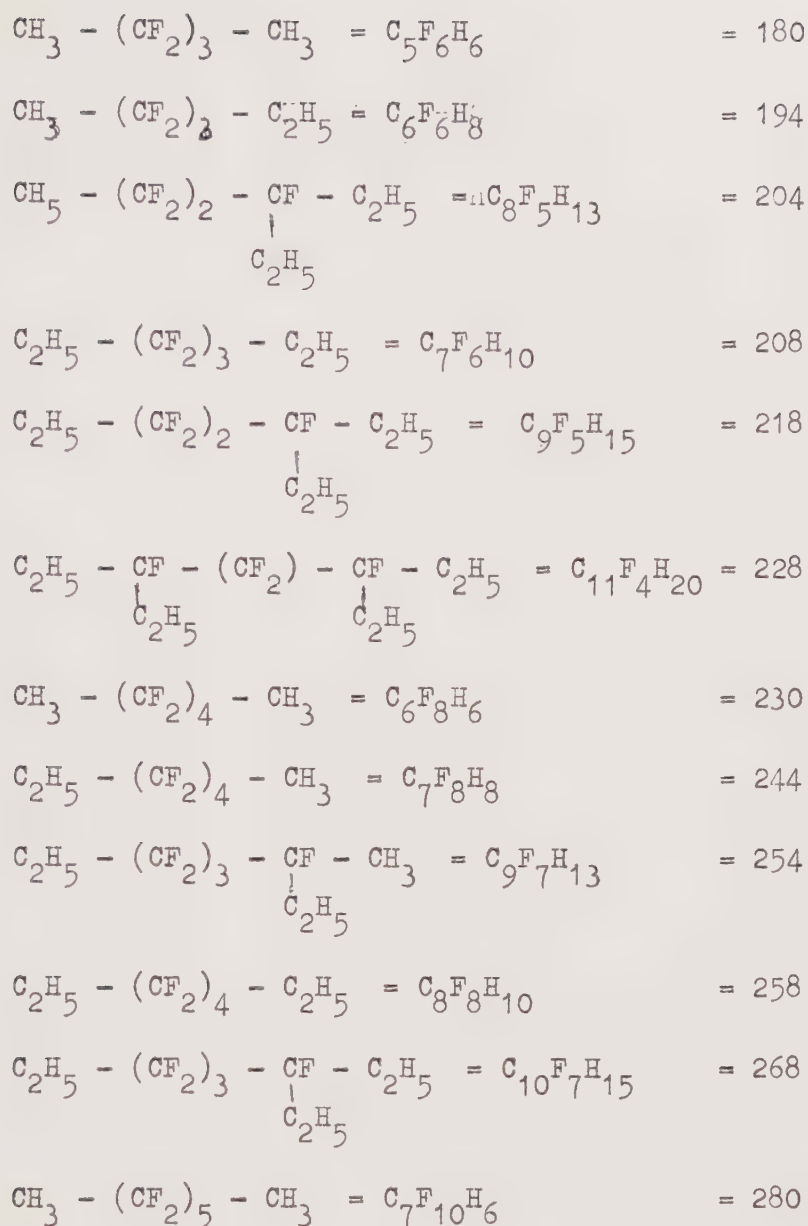


c) Possibilité de variations.

Il y a donc de très nombreuses possibilités de variations qui correspondent à de très nombreuses masses. Nous avons constaté que les grands pics se sont produits dans le domaine entre 130 et 280, donc la longueur des chaînes polymérisées varie de 2 à 5 $-(\text{CF}_2)-$

En cherchant les formules possibles correspondant aux différents grands pics, les formules suivantes ont été trouvées :



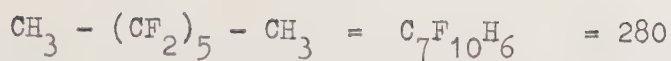


En regardant le spectre entre 120 et 280 (voir figure 21) on peut constater que ces formules correspondent très bien avec les masses trouvées sur le spectre. Les autres pics proviennent des racines qui se produisent au cours du cracking de ces produits, par conséquent du chauffage des filaments.

d) Produits de cracking

Examinons par exemple, le cas du produit 5 fois polymérisé et se terminant par deux radicaux méthyles. On peut le considérer comme decafluoroheptane.

Figure 21 : Spectre du téflon.



Au cours du cracking, il peut perdre jusqu'à 6 atomes d'hydrogène ainsi que les groupes C, CH₃ et les groupes CF₂.

En considérant seulement les possibilités les plus simples de désintégration, il donne les radicaux suivants :

Formules		Masses
C ₇ F ₁₀ H ₆	=	280
C ₇ F ₁₀ H ₅	=	279
C ₇ F ₁₀ H ₄	=	278
C ₇ F ₁₀ H ₃	=	277
C ₆ F ₁₀ H ₃	=	265
C ₆ F ₁₀ H ₂	=	264
C ₆ F ₁₀ H	=	263
C ₆ F ₁₀	=	262
C ₅ F ₁₀	=	250
C ₅ F ₉	=	231
C ₅ F ₈	=	212
C ₄ F ₈	=	200
C ₄ F ₇	=	181
C ₄ F ₆	=	162
C ₃ F ₆	=	150
C ₃ F ₅	=	131
C ₃ F ₄	=	112
C ₂ F ₄	=	100

Il peut se produire aussi par exemple, que le produit original perde un groupe CF_2 et donne $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_4 \text{CH}_3$ etc ... Il peut se produire qu'un fluor soit remplacé par reconstitution par un radical CH_3 etc...

Il est donc évident que la présence du téflon explique l'existence de toutes ces masses parasites au long du spectre dans le domaine examiné. Le domaine du spectre au dessous de la masse 100 a été observé également, mais ici les masses parasites ne sont pas visibles, donc on peut supposer que la désintégration thermique peut se poursuivre jusqu'au produit monomère, c'est à dire le tétrafluoroéthylène dont la masse est 100.

e) Les inconvénients causés par la présence du téflon au cours de l'analyse isotopique.

On peut voir sur la figure 20 la déformation causée dans le spectre du plomb par la présence du téflon. Au cours de mesures d'âges des plombs radiogéniques, la déformation du rapport $\frac{207}{206}$ causée par d'infimes quantités de téflon peut provoquer une très grande erreur. On a trouvé un rapport : $\frac{206}{207} = 0,050435$ comme moyenne de plusieurs mesures différentes pour un de nos échantillons, le pechblende 2/18.

Cette valeur correspond à un âge de 224 MA.

Le même échantillon a donné un rapport $\frac{207}{206} = 0,05864$ au début d'une mesure alors que le dégazage n'était pas complet. Puis, plus tard, au cours de la même mesure, il est tombé à 0,05056. Un rapport de 0,05864 donnerait un âge de 567 MA. Cet examen prouve l'immense importance de la présence du téflon.

f) Vérification de l'absence du téflon.

Le dégazage et la destruction des gaz résiduels par un chauffage énergique au début des mesures sont donc très importants. Le contrôle de la présence du pic 204 doit être effectué à une plus grande sensibilité que celle employée pour la mesure des pics 206, 207 et 208. Ainsi on peut comparer sa grandeur à celui de 208 et déterminer qu'il provient uniquement du plomb ou d'une pollution de téflon.

Quand il y a doute sur la présence de gaz résiduels ou de téflon, il faut contrôler le rapport $\frac{206}{207}$ en exécutant les mesures en changeant la température des filaments. S'il change avec la variation de la température des filaments, alors c'est le signe de la présence de masses parasites qui influencent la mesure. Quand le rapport reste constant aux différentes températures, la mesure est bonne et on peut l'accepter pour le calcul des âges .

CHAPITRE IX

ETUDE DE L'EMISSION DU PLOMB SUR FILAMENTS DE TUNGSTENE

Pour étudier l'émission du plomb sur filament de tungstène brut et activé, une série de mesures a été effectuée. Au cours de cette étude, nous appellerons filament brut, le filament dans son état original et filament activé celui recouvert d'une couche d'activateur quelconque. Le comportement de l'émission d'une solution de nitrate de plomb commun, puis celle du plomb radiogénique sous forme de solution nitrique de ~~des~~ échantillons radioactifs, et enfin l'émission du plomb radiogénique porté directement sous forme de poudre de l'échantillon sur le filament, ont été observées. Ces trois cas ont été examinés en utilisant les filaments bruts et ensuite un ensemble activé où le filament évaporateur a été activé et le filament ionisateur laissé à l'état brut. Nous décrivons sommairement le déroulement de l'émission dans les différents cas.

1) - PLOMB COMMUN SUR FILAMENTS BRUTS

Le plomb sous forme de solution de nitrate de plomb est porté sur filament d'évaporation brut. La solution contient 100 mg Pb par litre. A l'aide d'une micropipette, 1/100 ml est porté sur le filament, cette quantité correspond juste à 1 μ g de Pb. Quand on parlera plus tard de nitrate de plomb commun, il s'agira toujours de cette solution standard. Le spectre du plomb apparaît lorsque le filament ionisateur atteint la température d'environ 2 000° C et croît avec celle-ci. Le filament évaporateur doit être chauffé le moins possible, même sans être chauffé, le plomb sort très bien. La chaleur communiquée par rayonnement à partir du filament ionisateur suffit à évaporer le plomb. Au contraire, d'un fort chauffage du filament évaporateur, résulte un épuisement rapide de l'échantillon et, par conséquent, une décroissance brutale de l'émission.

Il faut remarquer que l'émission décroît assez rapidement et régulièrement, la durée de l'émission est inversement proportionnelle à la température

des filaments. La décroissance continue jusqu'à une certaine valeur, puis l'émission reste stable et son ampleur dépend de la température des filaments. Nous avons constaté qu'à ce stade on est arrivé à l'émission propre du filament ionisateur.

2) - PLOMB RADIOGENIQUE SOUS FORME DE SOLUTION NITRIQUE DE L'ECHANTILLON SUR FILAMENT BRUT.

La solution nitrique d'un pechblende a été portée sur filament brut à l'aide d'une micropipette. Le spectre du plomb radiogénique a plus de difficulté à sortir que celui du nitrate de plomb à cause de la présence d'une importante quantité de matière étrangère due à l'échantillon. On arrive à observer une faible émission de plomb radiogénique qui décroît régulièrement et assez rapidement comme dans le cas du plomb commun. L'émission n'est généralement pas favorable pour faire des mesures d'âges parce qu'elle n'est pas assez stable.

3) - PLOMB RADIOGENIQUE SOUS FORME DE POUDRE DE L'ECHANTILLON RADIOACTIF SUR FILAMENT BRUT.

La poudre de l'échantillon portée directement sur le filament n'y reste pas fixée. Nous avons trouvé un procédé permettant d'effectuer ces mesures. La poudre de l'échantillon a été mouillée avec de l'acide phosphorique à 10 % et portée sur le filament et chauffée. L'échantillon est resté parfaitement collé sur le filament de tungstène brut. Par cette méthode, une assez bonne émission de plomb radioactif de l'échantillon a été obtenue (voir fig.22)

Ce résultat nous a donné une idée du rôle de l'acide dans l'activateur, nous y reviendrons dans un prochain chapitre.

Conclusion

On a constaté au cours de ces expériences sur filament brut que l'émission du plomb commun et celle du plomb radiogénique se produisent assez bien sur le filament de tungstène quand la température du filament ionisateur dépasse 2 000° C. L'émission du plomb commun est correcte et donne une composition isotopique correspondant à la valeur connue (55). Le plomb radiogénique sort aussi assez nettement, mais son émission n'étant pas assez intense est trop influencée par celle du plomb commun provenant du filament. En réalité, si on mesure l'âge des échantillons radioactifs sur filament brut, on trouve souvent des valeurs qui correspondent aux âges irréels.

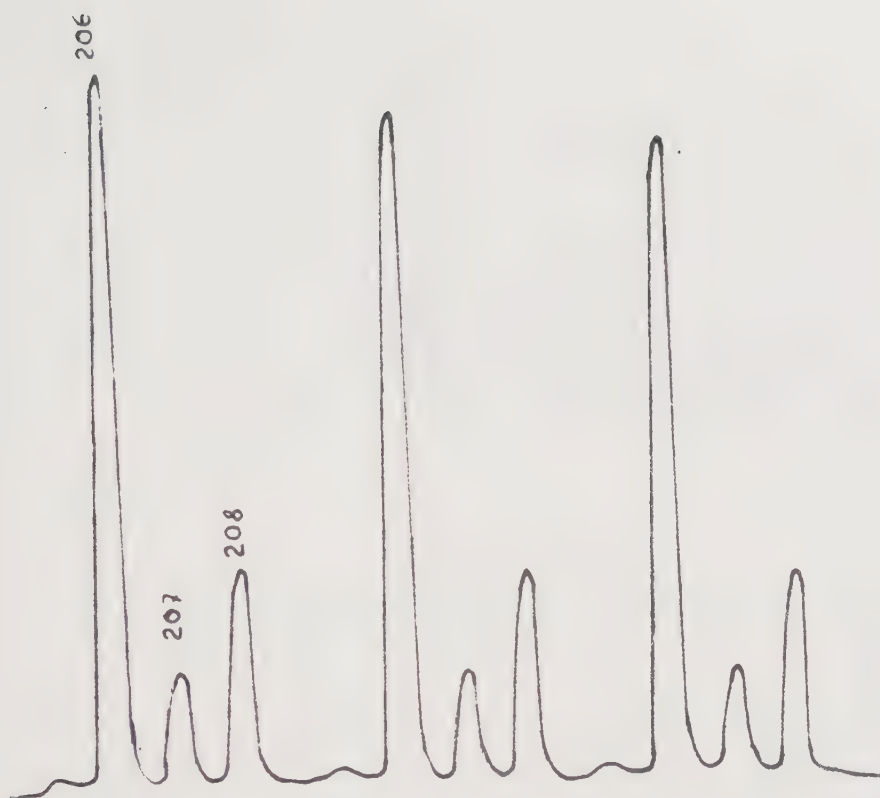


Figure 22 : Emission du Pb radiogénique traité au PO_4H_3 sur filament W brut.

4))- PLOMB COMMUN SUR FILAMENT ACTIVE PAR LE SILICATE DE ZIRCONIUM.

Le filament évaporateur a été traité selon la méthode décrite au chapitre VII. 1.4 mg de plomb commun a été porté sur le filament couvert de silicate de zirconium (voir A).

Au début de l'émission, le spectre des gaz résiduels domine. Après un dégazage énergique, le spectre du W et celui du Pb apparaissent et les pics provenant du téflon disparaissent complètement. Le spectre du plomb sort très bien avec une forte intensité. L'émission commence quand la température du filament évaporateur atteint environ 500°C et à 1100°C atteint la limite d'intensité qui peut être encore enregistrée par l'appareil avec multiplicateur d'électrons (l'ordre de $3 \times 10^{-12}\text{A.}$). La stabilité de l'émission est remarquable, elle est aussi bonne que celle d'une émission produite par une source de gaz. La figure 23 montre la comparaison de l'émission du plomb commun obtenue d'abord sur filament brut A, puis sur filament activé B.

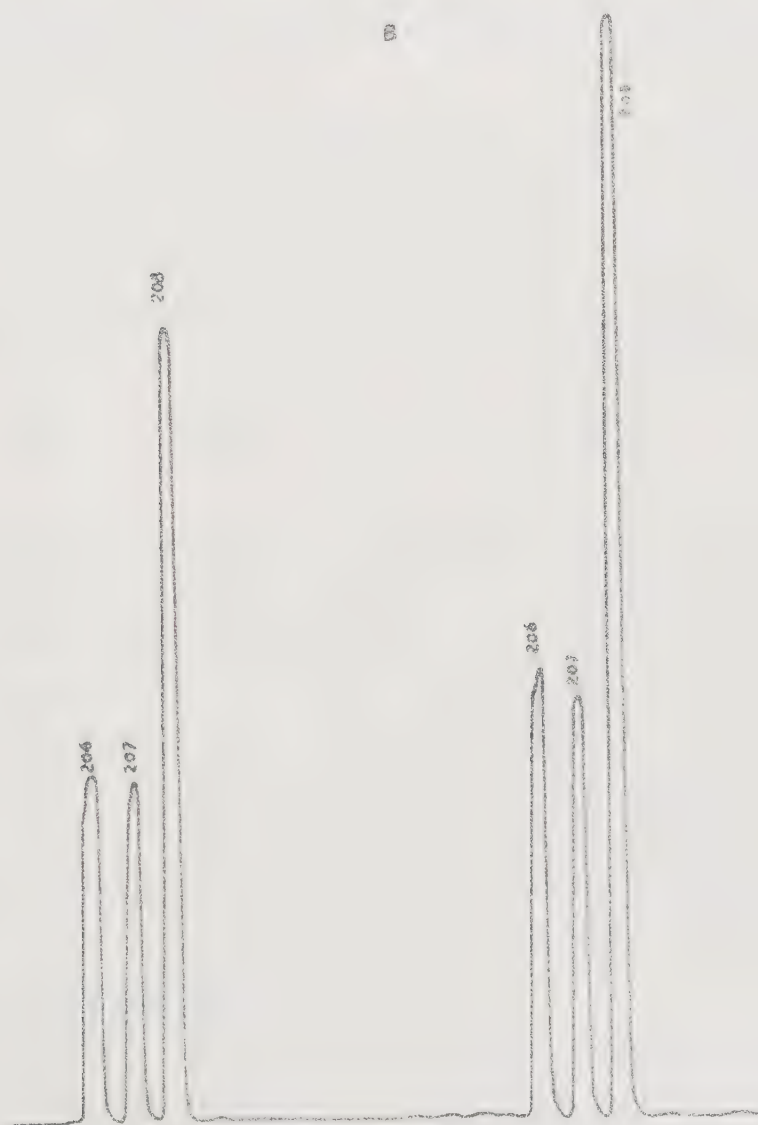
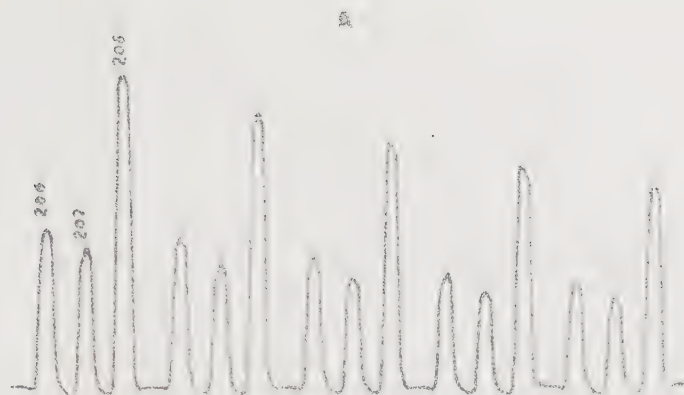


Figure 23 A et 23 B : Emission du Pb commun sur filament brut (A)
sur filament activé (B)

5) - PLOMB RADIOGENIQUE SOUS FORME DE SOLUTION NITRIQUE SUR FILAMENT ACTIVE

La solution nitrique d'un pechblende a été portée sur filament évaporateur activé au silicate de zirconium. Le spectre du plomb radiogénique apparaît après un énergique dégazage. Le plomb commence à sortir à environ 500° C et à 1 300° atteint la limite maximum enregistrable. L'émission est très bonne et très stable pendant longtemps. La mesure peut être utilisée pour la détermination de l'âge des échantillons radioactifs.

La figure 24 compare l'émission d'une solution pechblende obtenue sur filament brut (A), à l'émission du même échantillon sur filament activé (B)

6) - PLOMB RADIOGENIQUE SOUS FORME DE POUDRE DE L'ECHANTILLON PORTEE DIRECTEMENT SUR FILAMENT ACTIVE.

Un mélange de poudre de l'échantillon et de l'activateur de silicate de zirconium a été porté sur le filament évaporateur. La transformation de la poudre de pechblende peut être bien observée au cours du chauffage sur le filament pendant la préparation. Au début, le mélange pechblende-activateur donne une masse pâteuse grisâtre, puis l'acide phosphorique attaque l'oxyde de l'uranium, l'effervescence causée par l'attaque est alors très visible.



La couleur de la couche change aussi du grisâtre au vert pâle, couleur du mélange de phosphate d'uranium et du silicate de zirconium. La couche adhère très bien au filament après cuisson pendant quelques minutes à environ 500° C.

Après dégazage, le spectre du plomb radiogénique sort parfaitement. On peut observer qu'au début de l'émission, le courant d'ions du plomb augmente assez longtemps sans élévation du chauffage. L'émission atteint son maximum seulement après un certain temps. L'intensité du courant d'ions dépasse 1 200° C la limite enregistrable. L'émission reste stable pendant des heures sans décroissance importante. La méthode convient bien pour les mesures d'âges.

7) - CONCLUSION DES EXPERIENCES

Au cours de nos expériences, nous avons constaté une très forte supériorité de l'émission obtenue par les échantillons portés sur filaments activés par rapport à ceux portés sur filaments bruts. Exprimer cette supériorité en chiffres est impossible à cause de la nature différente des émissions comme nous le verrons aux chapitres suivants.

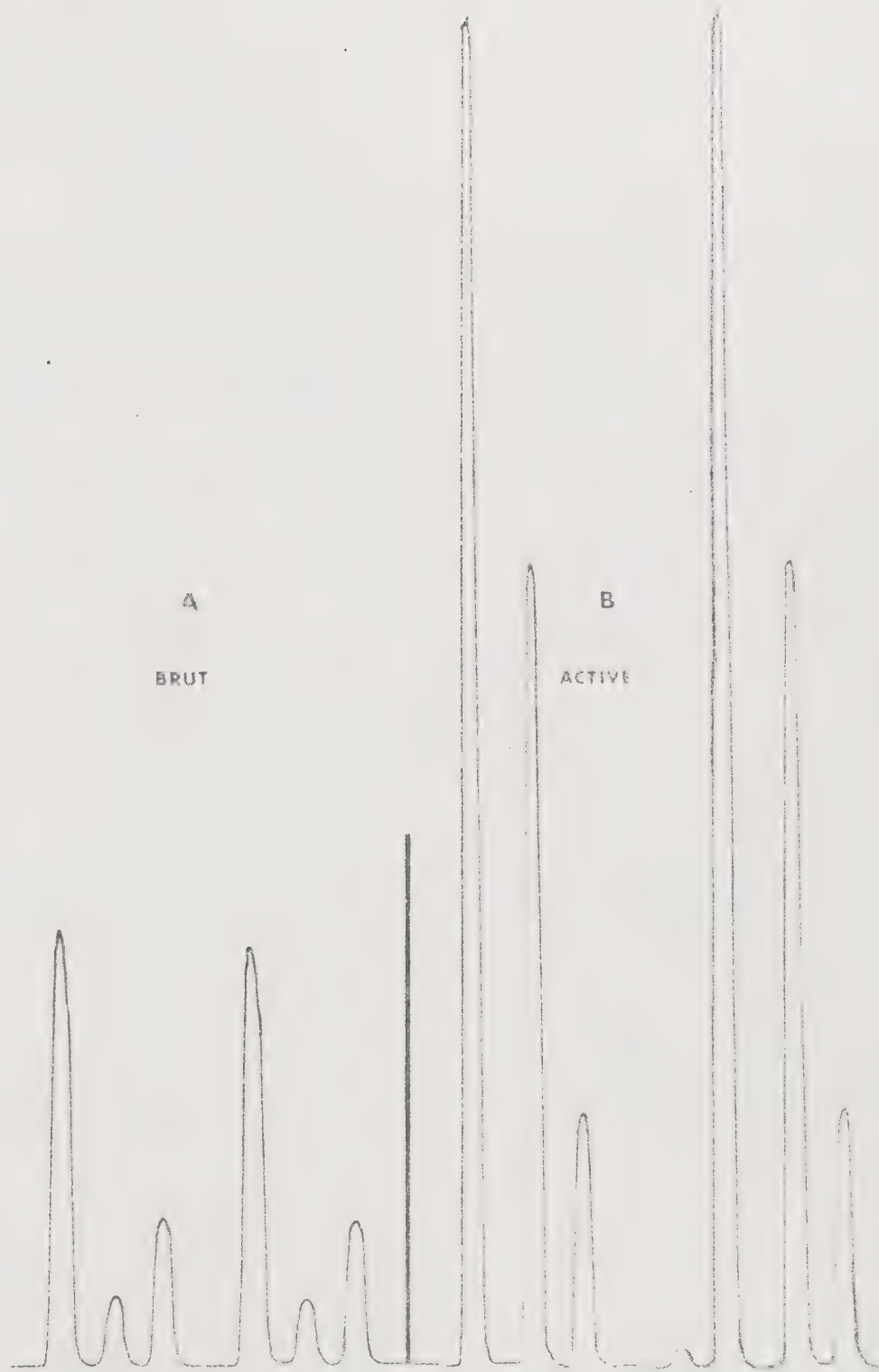


Figure 24 : Emission du Pb radiogénique sur filament W brut (A) et activé (B).

CHAPITRE X

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DES FILAMENTS SUR L'EMISSION DU PB.

1) - MESURE DE LA TEMPERATURE DES FILAMENTS.

Le premier problème a été posé par la mesure de la température des filaments. Le spectromètre de masse utilisé n'est pas équipé en instruments capables d'effectuer cette mesure. Il a donc fallu procéder hors de la source d'ions en essayant de travailler dans des conditions identiques.

Il existe deux possibilités de mesurer la température des filaments :

- mesure de leur résistance à différentes températures,
- mesure de leur température par pyromètre optique.

Nous avons procédé par les deux moyens pour obtenir une courbe de la température qui a servi comme étalon.

a) Corrélation entre la température et la résistance des filaments

Il est reconnu que la résistance spécifique des conducteurs varie suivant leur température d'après la formule :

$$R = R_0 (1 + T) \quad (15)$$

LANGMUIR (57) a mesuré la résistance du tungstène aux températures différentes et il donne des valeurs suivantes :

Tableau 11

R ohm 10^{-6} /cm	T °C
5,51	20
23,0	727
41,4	1227
59,4	1727
98,3	2727
118,0	3227

La résistance du filament aux différentes températures a été mesurée dans une enceinte vide (l'écluse du spectromètre de masse). Le filament a été monté sur la plaquette de céramique de la caissette et les contacts établis par les vis de contact. Ainsi les conditions de mesure ont été semblables aux conditions qui sont réalisées à l'intérieur de la source. On a relevé l'intensité du courant de chauffage et la tension entre les deux bornes de contact à l'aide d'un ampèremètre et d'un voltmètre.

La résistance de notre montage est décalé par rapport aux valeurs théoriques du filament par suite de la résistance des contacts et des supports (voir tableau 12).

Tableau 12

Corrélation entre la température et la résistance du filament tungstène

T °C	R. calc.	R. mesurée
20	0,0326	0,060
730	0,1363	0,350
1230	0,2484	0,444
1730	0,3564	0,555
2730	0,5928	0,765

b) Mesure de la température par pyromètre optique

Les mesures par pyromètre optique ont été réalisées dans les conditions décrites ci-dessus. Le verre de la fenêtre de l'écluse absorbe une certaine partie des rayons lumineux, il faut par conséquent appliquer une correction des valeurs mesurées. Nous avons utilisé comme points de correction le point de fusion de l'acier, celui du platine et le point de fusion des filaments de tungstène estimé selon ROBINSON CHARKEY (41) puis selon PALMER (39) à environ 2 780 °C. L'abaissement du point de fusion est dû à des carbures de tungstène.

La figure 25 représente la corrélation théorique et la corrélation réelle entre la résistance et la température du filament de tungstène. Les résultats détaillés des mesures sont portés sur le tableau 13.

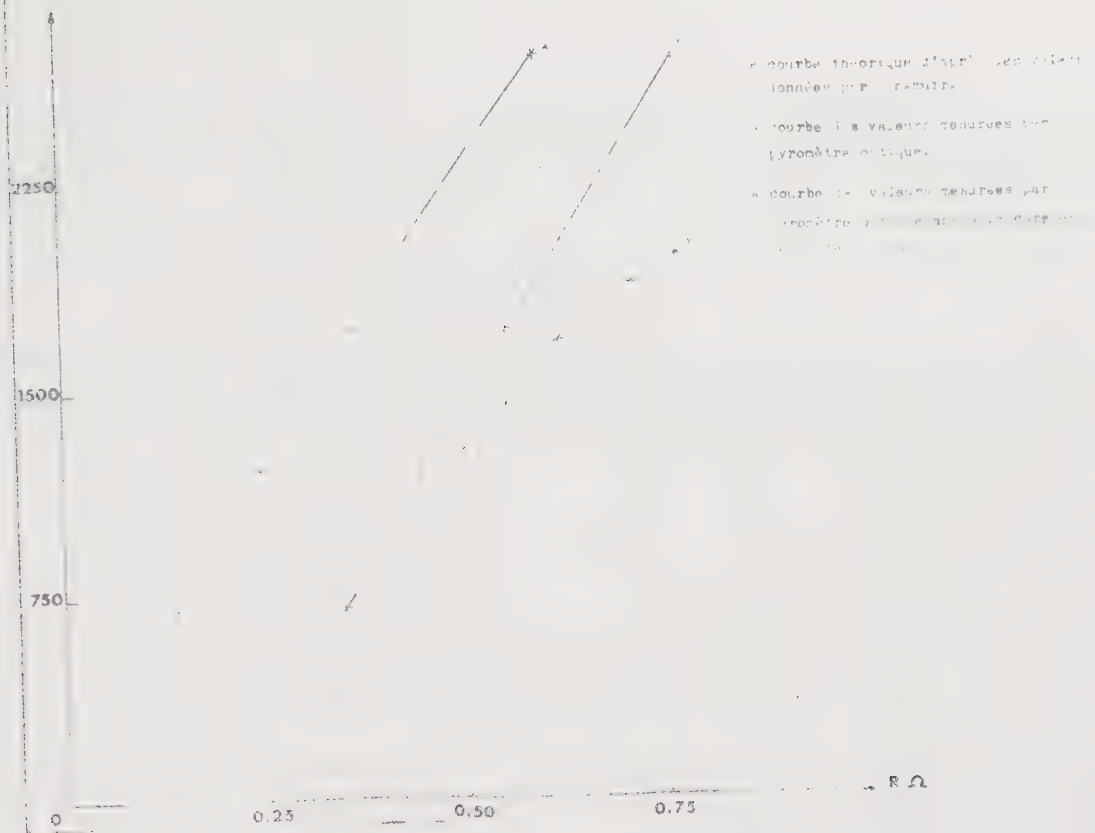


Figure 25 : Corrélation entre la résistance et la température du filament A .



Figure 26 : Corrélation entre le courant chauffage et la température des filaments.

La figure 26 donne la courbe de corrélation entre le courant de chauffage et la température du filament. Nos mesures de la température des filaments sont basées sur elle.

Tableau 13

Courant A	Résistance en ohms	Temp. °C	Temp. corrigée °C
1	0,1	50	50
1,5	0,15	100	100
2,0	0,27	350	350
2,4	0,35	740	750
2,7	0,37	820	850
3,0	0,42	960	1100
3,3	0,45	1020	1250
3,6	0,50	1300	1500
4,0	0,55	1450	1650
4,5	0,59	1590	1900
5,0	0,63	1700	2100
5,5	0,71	1900	2450
6,0	0,73	1950	2600
6,5	0,76	2000	2700

Corrélation entre le courant de chauffage (en A.) et la résistance en et la température du filament.

2) - ETUDE DE LA CORRELATION ENTRE LA TEMPERATURE DES DEUX FILAMENTS DE TUNGSTENE ET L'EMISSION DU Pb.

Une série de mesures a été effectuée afin d'observer les variations d'intensité du courant d'ions du plomb, porté sur filament de tungstène brut puis sur filament activé, en fonction de la température des deux filaments. Le choix des conditions de chauffage des filaments a une très grande influence sur l'intensité et surtout sur la stabilité de l'émission.

La connaissance plus profonde de cette corrélation nous a permis d'établir une meilleure technique de l'opération en choisissant les conditions les plus favorables selon le caractère de l'échantillon.

Les différentes mesures ont été faites avec du plomb commun et du plomb radiogénique à l'aide de filaments bruts puis de filaments activés dans les conditions exposées dans les précédents chapitres. Ci-dessous nous donnons les détails de nos observations.

a) Influence de la température des deux filaments sur l'émission de nitrates de plomb.

1,4 g de plomb commun a été porté sur filament de tungstène brut. L'influence de la température des deux filaments sur l'émission a été examinée dans les conditions suivantes : le courant de chauffage d'un des deux filaments a été maintenu à une valeur fixe, si possible à zéro. L'intensité de chauffage de l'autre filament a été changé progressivement et l'émission de courant d'ions du plomb a été enregistrée à chaque valeur. Ensuite le rôle des deux filaments a été inversé et la même série de mesures a été exécutée.

Les tableaux 14 et 15 rassemblent les résultats des mesures effectuées sur la corrélation de l'émission du plomb commun et la température des filaments sur filament de tungstène brut.

Sur la figure 27, on peut voir les abaques représentant la forme des deux corrélations. On peut observer lorsque les filaments sont à l'état naturel que le filament ionisateur influence l'intensité du courant d'ions. Avec la température croissante du filament ionisateur l'intensité du courant ionique croît rapidement. Le filament évaporateur a un rôle beaucoup moins important dans ces conditions. Avec l'élévation de la température du filament évaporateur, la durée de l'émission diminue très rapidement parce que l'échantillon porte sur ce filament s'épuise brusquement. Les détails sur ce phénomène ne seront exposés au chapitre traitant la stabilité de l'émission.

La même expérience a été exécutée avec la différence que le filament évaporateur a été traité par l'activateur de silicate de zirconium.

Les tableaux 16, 17, 18 et 19 contiennent les résultats concernant la relation entre la température des filaments et l'intensité de l'émission du plomb sur filament activé.

La même corrélation est représentée graphiquement sur les abaques de la figure 28.

Tableau 14

Corrélation entre la température du filament ionisateur et l'intensité de l'émission du Pb commun.

Temp. du Fil. ion. °C	Temp. du Fil. évap. °C	Sens V.	Haut. du Pic 208 mm	Cour. ion. A. 10^{-14}
2150	--	1	21	0,9
2280	--	1	40	1,7
2380	--	1	103	4,5
2450	--	3	66	8,6
2560	--	3	137	17,8
2600	--	3	215	27,5

Tableau 15

Correlation entre la température du filament évaporateur brut et l'émission de plomb commun.

Tem. du Fil. évap. °C	Temp. du Fil. ion. °C	Sens V.	Haut. du Pic 208 mm	Cour. ion. A. 10^{-14}
350	2400	3	140	18,26
560	-	3	94	12,26
750	-	3	62	8,09
860	-	3	39	5,09
1000	-	3	27	3,51
1100	-	3	17	2,51
1320	-	1	33	1,43
1420	-	1	31,5	1,37
1520	-	1	30,5	1,32
1650	-	1	45	1,95

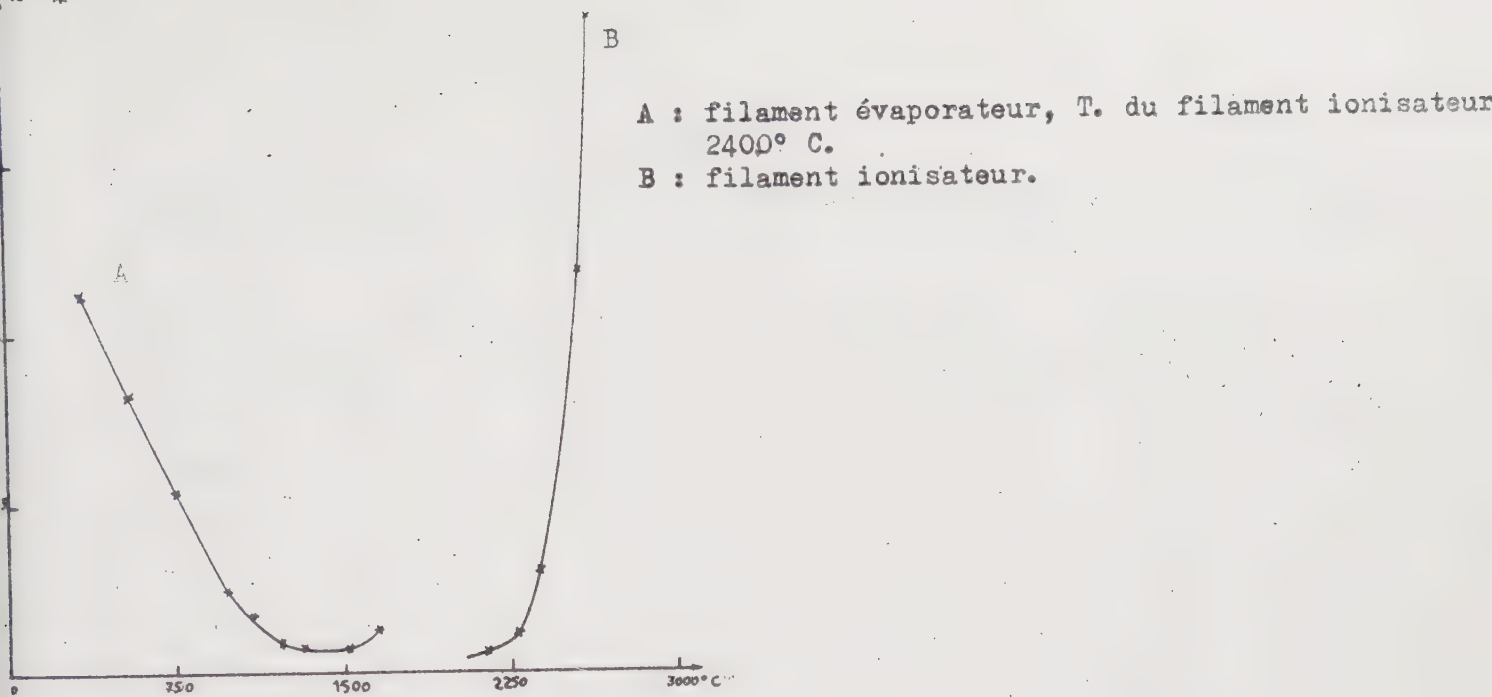


Figure 27 : Corrélation entre la température du filament W brut et l'intensité de l'émission du Pb commun.

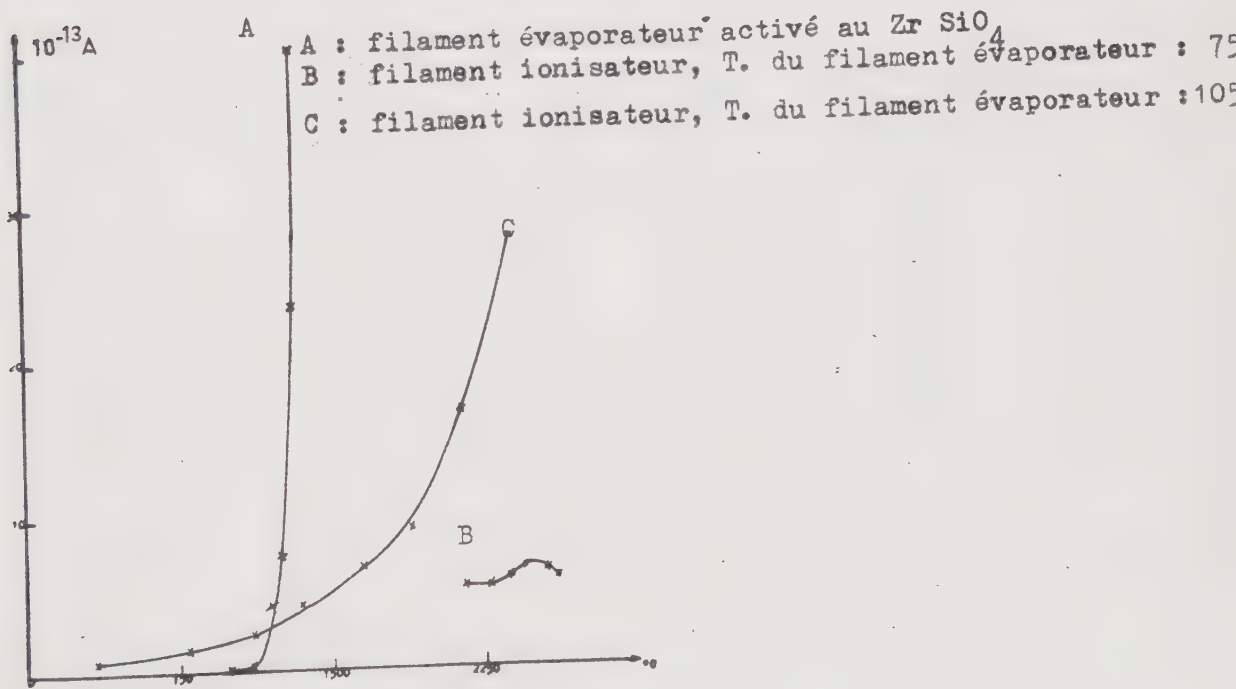


Figure 28 : Corrélation entre la température des filaments W (évaporateur activé) et l'émission du Pb commun.

Tableau 16

Corrélation entre la température du filament évaporateur activé et l'émission du plomb.

Temp. du Fil. évap. °C	Temp. du Fil. ion. °C	Sens V.	Haut. du Pic 208 mm	Int. cour. I A. 10^{-13}
1000	--	0,3	50	0,06
1100	--	1,0	84	0,36
1150	--	3,0	95	1,24
1200	--	10,0	98	4,26
1250	--	10,0	179	7,39
1320	--	30,0	181	23,60
1370	--	30,0	389	40,34

Tableau 17

L'influence de la température du filament ionisateur sur l'intensité du courant d'ions du plomb émis sur filament évaporateur activé non chauffé.

Temp. du Fil. ion. °C	Temp. du Fil. évap. °C	Sens V.	Haut. du pic 208mm	Int. du cour. ion. 10^{-13} A.
2170	--	0,1	136	0,058
2280	--	-	92	0,040
2380	--	-	100	0,043
2450	--	-	131	0,056
2560	--	-	191	0,083
2600	--	0,3	101	0,131

Tableau 18

Influence de la température du filament ionisateur sur l'intensité du courant ionique du plomb émis sur filament évaporateur activé et chauffé à 750°.

Temp. du Fil. ion. °C	Temp. du Fil. évap. °C	Sens V.	Haut. du pic 208mm	Int. cour. ion. 10^{-13} A.
2170	750	10	123,5	5,36
2280	-	-	125,0	5,43
2380	-	-	137,0	5,95
2450	-	-	154,0	6,25
2560	-	-	152,0	6,17
2600	-	-	146,0	5,91

Tableau 19

Influence de la température du filament ionisateur sur l'intensité du courant d'ions du plomb émis sur filament évaporateur activé et chauffé à 1050°C.

Temp. du Fil. ion. °C	Temp. du Fil. évap. °C	Sens V.	Haut. du pic 208mm	Int. cour. ion. 10^{-13} A.
350	1050	30	6	0,78
800	-	-	11	1,43
1100	-	-	18	2,34
1350	-	-	33	4,30
1650	-	-	51	6,65
1900	-	-	70	9,13
2150	-	-	128	16,74
2400	-	-	215	28,04

Comparaison des émissions produites sur filament brut et sur filament activé : Sur la figure 28 on peut remarquer que l'émission dépend surtout de la température du filament évaporateur, tandis que le filament ionisateur influence peu l'intensité du courant d'ions. Il est intéressant

d'observer que l'intensité de l'émission atteint une forte valeur déjà à une température beaucoup moins élevée sur filament évaporateur que sur filament brut. L'émission commence à apparaître à environ 800°C et atteint la limite de l'intensité enregistrable (l'ordre 10^{-12}A.) à une température d'environ $1\,300^{\circ}\text{C}$; sur filaments bruts, l'émission commence seulement à $1\,500^{\circ}\text{C}$ et à $2\,700^{\circ}\text{C}$ atteint une valeur de l'ordre de 10^{-13}A. Nous avons vu que $2\,700^{\circ}\text{C}$ est la limite de travail avec un filament de tungstène.

En observant l'influence du filament ionisateur, nous voyons que le courant ionique commence à augmenter quand sa température atteint environ $2\,000^{\circ}\text{C}$. L'émission augmente alors avec la température croissante du filament ionisateur, jusqu'à une certaine valeur plafond puis diminue de nouveau. On a observé que la vitesse de l'épuisement dépend de la température du filament évaporateur, elle est d'autant plus lente que sa température est plus élevée.

b) Influence de la température des deux filaments sur l'émission du plomb d'un échantillon radioactif sous forme de solution nitrique.

Emission sur filaments bruts.

Les expériences identiques à celles décrites plus haut ont été effectuées avec des solutions nitriques des pechblendes. La solution a été portée d'abord sur le filament évaporateur brut. Les résultats ont été semblables à ceux des solutions de nitrate de plomb commun. L'émission dépend de la température du filament ionisateur. De l'élévation de la température du filament évaporateur résulte une décroissance rapide du courant ionique à cause de l'épuisement rapide de l'échantillon. Les tableaux 20 et 21 rassemblent les résultats des mesures faites et les abaques montrent la corrélation entre la température des deux filaments et l'intensité du courant ionique du plomb radiogénique émis sur filament tungstène brut (figure 29).

Emission sur filament évaporateur activé.

La solution nitrique d'un pechblende portée sur filament évaporateur activé a été examinée suivant la méthode décrite précédemment. On peut voir les résultats obtenus sur les tableaux 22, 23 et 24 et sur la figure 30.

Tableau 20

Corrélation entre la température du filament ionisateur et l'intensité du courant ionique du plomb radiogénique sous forme de solution nitrique portée sur filament évaporateur brut.

Temp. du fil.ion °C	Temp. du fil. évap. °C	Sens V.	Haut. du pic 206 mm	Int. cour. ion. A. 10^{-13}
1950	1650	1	18	0,078
2050	-	1	29	0,126
2150	-	3	22,5	0,290
2280	-	3	38,3	0,500
2380	-	3	66,0	0,960
2450	-	3	171,0	2,470

Tableau 21

Correlation entre la température du filament évaporateur brut et l'intensité du courant ionique du plomb radiogénique sous forme de solution nitrique.

Temp. du fil. évap. °C	Temp. du fil. ion. °C	Sens V.	Haut. du pic 206 mm	Int. cour. ion. A. 10^{-14}
1100	2150	1	16	0,7
1200	-	-	23	1,0
1320	-	-	27	1,17
1420	-	-	36	1,56
1520	-	-	48	2,08
1650	-	-	55	2,40

Tableau 22

Corrélation entre la température du filament évaporateur et l'intensité du courant ionique du Pb radioactif porté sous forme de solution nitrique sur filament évaporateur activé.

Temp. du fil. évap. °C	Temp. du fil. ion. °C	Sens V.	Haut. du pic 206 mm	Int.cour. ion. A. 10 ⁻¹³
870	-	0,3	40	0,05
950	-	0,3	115	0,15
1000	-	1	75	0,32
1050	-	1	191	0,83
1100	-	3	179	2,50
1150	-	30	198	12,78
1200	-	30	223	29,08

Tableau 23

Corrélation entre la température du filament ionisateur et l'intensité du courant ionique du plomb radioactif porté sous forme de solution nitrique sur filament évaporateur activé.

Temp. du fil. ion. °C	Temp. du fil. évap. °C	Sens V.	Haut. du pic 206mm	Int.cour. ion. A. 10 ⁻¹³
2050	--	0,1	7	0,003
2100	--	0,1	12	0,005
2150	--	0,3	12	0,015
2280	--	-	12	0,015
2380	--	-	13	0,016
2450	--	-	16	0,020
2560	--	-	12	0,015

Influence du filament évaporateur activé

Sur ces tableaux, on peut observer que l'intensité du courant ionique augmente rapidement avec la température du filament évaporateur, et atteint rapidement la limite enregistrable entre 1 200 et 1 300° C, quand la température du filament ionisateur est zéro.

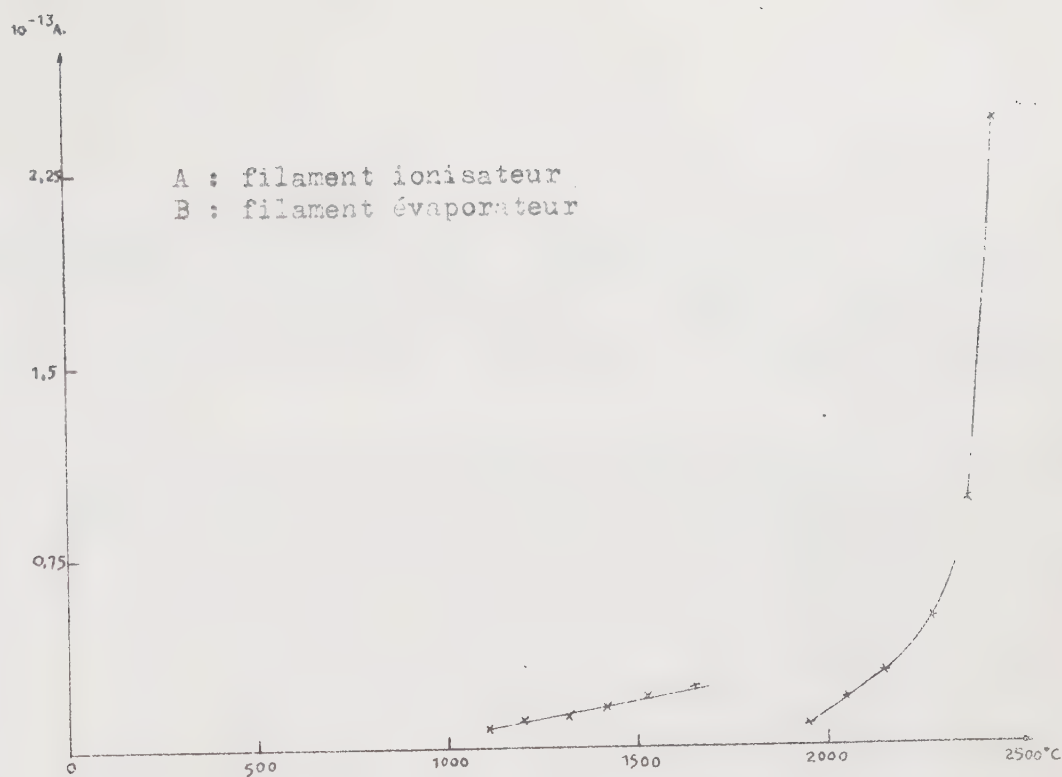


Figure 29 : Corrélation entre la température des filaments W et l'émission du plomb radiogénique porté sous forme de solution nitrique sur filament brut.

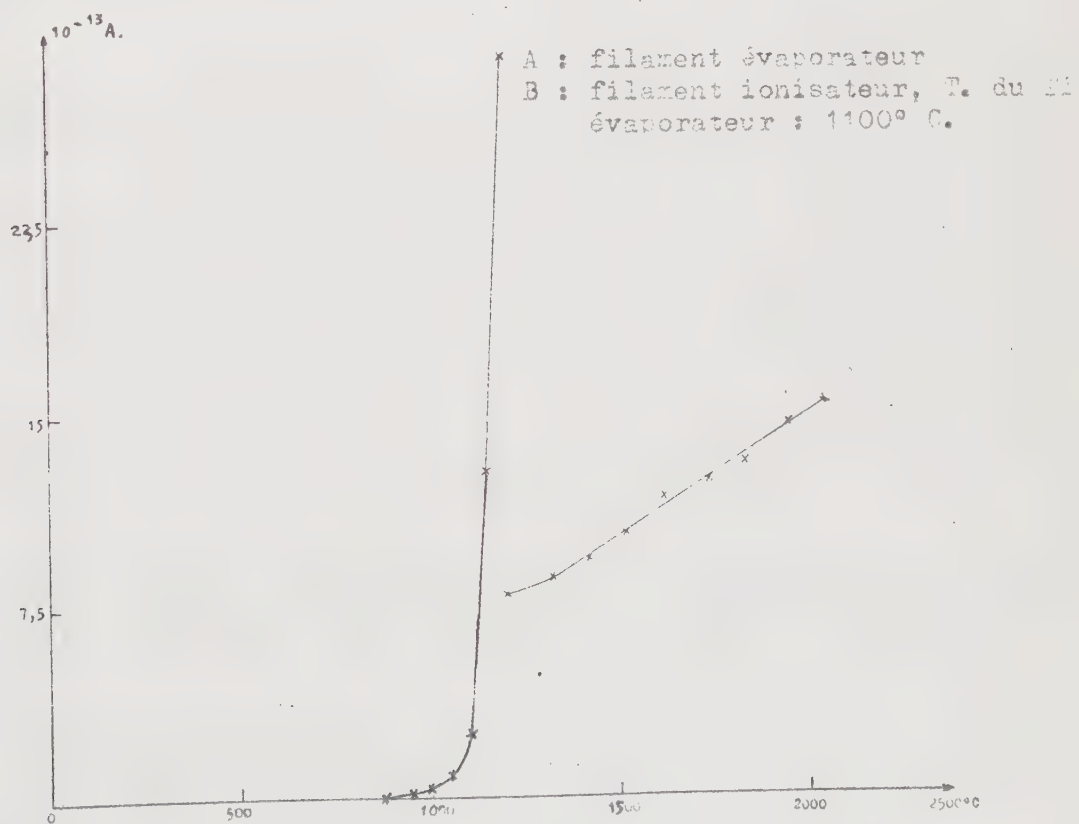


Figure 30 ; Corrélation entre la température des filaments et l'intensité de l'émission du Pb radiogénique porté sous forme de solution nitrique sur filament évaporateur W activé.

Tableau 24

Corrélation entre la température du filament ionisateur et l'intensité du courant ionique du plomb radiogénique porté sous forme de solution nitrique sur filament évaporateur activé, la température du filament évaporateur est élevée à 1 100° C.

Temp. du fil. ion. °C	Temp. du fil. évap. °C	Sens V.	Haut. du pic 206 mm	Int. cour. ion A. 10 ⁻¹³
1200	1100	30	60	7,86
1320	-	-	66	8,60
1420	-	-	71	9,26
1520	-	-	87	10,35
1620	-	-	90	11,74
1740	-	-	94	12,28
1840	-	-	101	13,08
1950	-	-	112	14,60
2050	-	-	117	15,39

Influence du filament ionisateur

Le filament ionisateur influence peu l'intensité du courant ionique quand le filament évaporateur n'est pas chauffé. Il se produit une très faible émission à peine détectable. Quand on élève la température du filament évaporateur à environ 1 000° C, l'intensité du courant ionique est forte et de la température croissante du filament ionisateur résulte une augmentation lente du courant ionique.

Les abaques de la figure 30 montrent la corrélation entre la température des deux filaments et l'intensité du courant ionique.

c) Influence de la température des filaments sur l'émission du plomb d'un échantillon radioactif porté sous forme de poudre sur filament évaporateur activé.

Un mélange de l'activateur et de poudre d'échantillon finement broyée a été porté sur filament de tungstène. On a effectué les mêmes expériences que dans les cas précédents. Les résultats sont rassemblés sur les tableaux 25, 26 et 27.

Tableau 25

Corrélation entre la température du filament évaporateur activé et l'intensité du courant ionique du plomb d'une pechblende portée sous forme de poudre sur filament activé.

Temp. du fil. évap. °C	Temp. du fil. ion. °C	Sens V.	Haut. du pic 206 mm	Int. cour. ion. 10^{-13} A.
800	--	0,1	2,5	0,001
870	--	0,3	8	0,01
950	--	1	17	0,07
1000	--	3	23	0,30
1050	--	10	21	0,91
1100	--	10	76	3,30
1260	--	10	156	6,78
1320	--	30	226	26,00

Tableau 26

Corrélation entre la température du filament ionisateur et l'intensité du courant ionique du plomb radioactif porté sous forme de poudre sur filament évaporateur activé mais non chauffé.

Temp. du fil. ion. °C	Temp. du fil. évap. °C	Sens V.	Haut. du pic 206 mm	Int. cour. ion. 10^{-13} A.
1950	--	0,3	10	0,01
2050	--	-	15,3	0,02
2170	--	-	25,0	0,03
2280	--	-	42,0	0,05
2380	--	1,0	26,0	0,11
2450	--	1,0	45,0	0,19
2560	--	3,0	25,0	0,32
2600	--	3,0	73,0	0,95

Tableau 27

Corrélation entre la température du filament ionisateur et l'intensité du courant ionique du plomb radioactif, porté sous forme de poudre sur filament évaporateur activé et chauffé à 870° C.

Temp. du fil. ion. °C	Temp. du fil. évap. °C	Sens V.	Haut. du pic 206 mm	Int. cour. ion. 10 ⁻¹³ A.
2170	870	10	127	5,5
2280	-	10	149	6,5
2380	-	10	221	9,6
2450	-	30	102	13,3
2600	-	30	197	25,7

L'intensité de l'émission d'après les résultats ci-dessus dépend surtout de la température du filament évaporateur activé. En augmentant la température du filament évaporateur, l'intensité du courant ionique atteint très vite la limite d'intensité enregistrable. Quand on examine le comportement de l'émission en relation avec la température du filament ionisateur, on en conclut que l'émission augmente avec la température du filament ionisateur même si le filament évaporateur n'est pas chauffé, mais la croissance de l'émission n'est pas aussi rapide qu'en augmentant la température du filament évaporateur.

Quand les deux filaments sont chauffés, la valeur de l'émission atteint rapidement le plafond enregistrable et l'émission reste très longtemps stable.

Les abaques de la figure 31 représentent les corrélations entre l'intensité du courant ionique et la température des deux filaments.

d) Comparaison de l'influence des deux filaments sur l'émission

Ces expériences démontrent la très nette différence entre le comportement de l'émission du plomb sur un filament brut et l'émission sur un filament activé au silicate de zirconium. Dans le premier cas, le rôle principal appartient toujours au filament ionisateur et l'intensité du courant ionique dépend de la température de ce dernier. La chaleur communiquée par rayonnement à partir du filament ionisateur est généralement suffisante pour effectuer l'évaporation de l'échantillon, et il est même avantageux d'évaporer

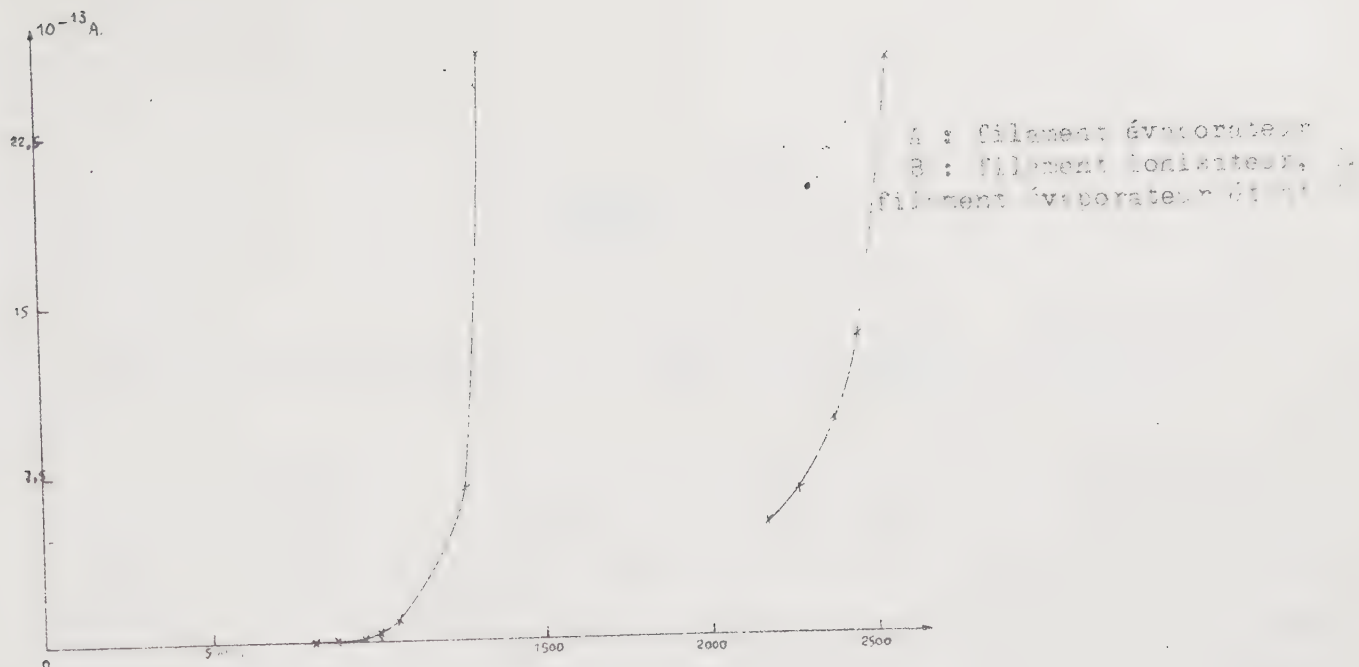


Figure 31 : Corrélation entre la température des filaments et l'intensité de l'émission du Pb radiogénique porté sur filament évaporateur activé, sous forme de poudre.

à l'aide du filament ionisateur, le chauffage direct du filament évaporateur épuise rapidement l'échantillon.

Travaillant avec les filaments non activés, l'ionisation du plomb s'effectue au-dessus de 2 000° C.

Le degré d'ionisation n^+/n_0 , selon la loi de LANGMUIR (29), dépend de la température du filament ionisateur.

Le cas est inverse quand il s'agit du travail sur un filament évaporateur activé. L'intensité du courant ionique dépend alors de la température du filament évaporateur, et l'ionisation se réalise à une température beaucoup plus basse que précédemment. L'intensité du courant est très forte déjà à une température de 1 000° C du filament évaporateur, et celle du filament ionisateur joue un rôle insignifiant.

CHAPITRE XI

STABILITE DE L'EMISSION DU PLOMB DANS LES DIFFERENTES CONDITIONS

Au cours des chapitres précédents, on peut remarquer la différence entre la stabilité de l'émission du plomb sur filament brut et sur filament activé. Une série de mesures a été effectuée afin d'observer la stabilité de l'émission dans différentes conditions. 1 Mg de plomb est porté sur filament brut puis sur filament activé sous forme de solution de nitrate et la stabilité de l'émission est enregistrée.

1) - STABILITE SUR FILAMENT TUNGSTENE BRUT.

En observant l'émission du plomb sur filament brut, les faits suivants ont été relevés : l'émission décroît assez rapidement et régulièrement. La décroissance est forte au début de la mesure, puis après un certain temps d'émission, on peut observer que l'intensité du courant ionique reste stable. Cette stabilité indique que l'émission du plomb de l'échantillon est épuisée, et le plomb provient uniquement du filament. A ce stade, la valeur de l'intensité du courant ionique change avec la variation de la température du filament ionisateur, mais à la même température il reste toujours stable.

Le tableau 29 rassemble les résultats de nos mesures tandis que la figure 32 A représente la corrélation entre l'intensité de l'émission du plomb et sa durée.

2) - RELATION ENTRE LA TEMPERATURE DES FILAMENTS ET LA STABILITE DE L'EMISSION

La stabilité de l'émission est inversement proportionnelle à la température des filaments. La température du filament évaporateur a surtout une grande influence sur la durée de l'émission, l'intensité du courant ionique diminue rapidement quand on élève la température du filament évaporateur (tableau 15).

Le tableau 28 et la figure 33 présentent la diminution en pourcentage de l'intensité du courant ionique par minute, en fonction de la température du filament évaporateur.

A : émission sur filament W brut (10^{-13} A.)
 B : émission sur filament W activé au $Zr SiO_4$ (10^{-12} A.)

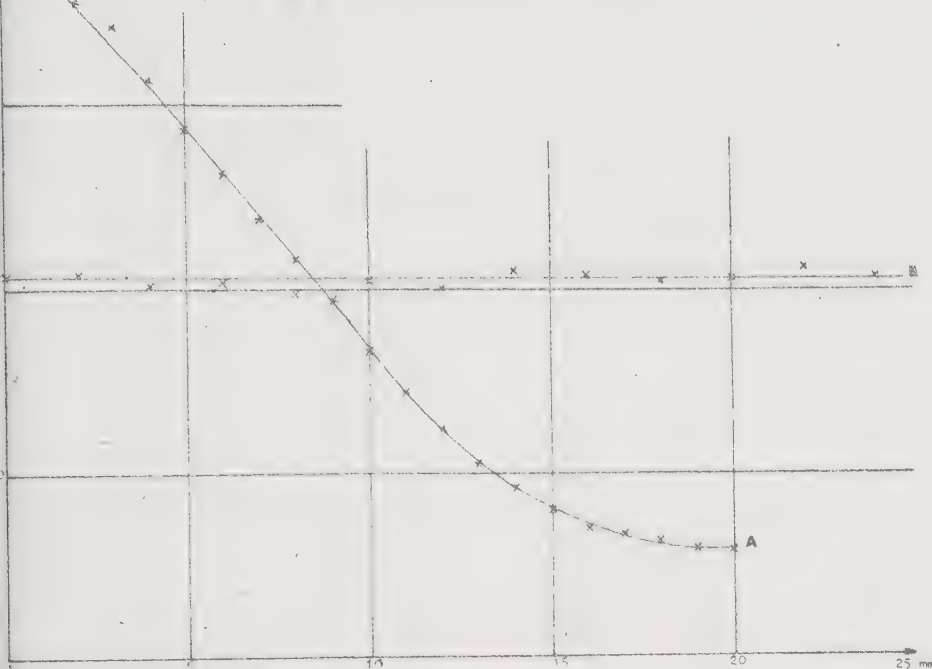


Figure 32 : Intensité de l'émission du plomb commun en fonction de la durée de l'émission.

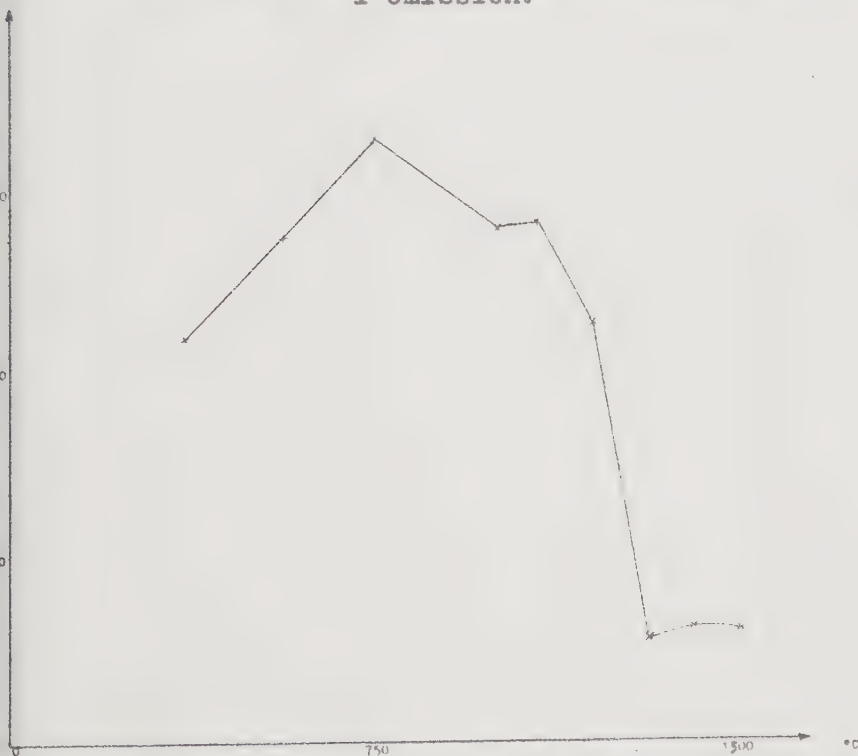


Figure 33 : Pourcentage de décroissance de l'émission par minute, en fonction de la température du filament évaporateur brut.

Tableau 28

Pourcentage de décroissance du courant ionique du plomb en fonction de la température du filament évaporateur.

Temp. du fil.	Temp. du fil. ion. °C	% de décr. par minute
350	2151	22
560	-	27,6
750	-	33
1000	-	28,1
1100	-	28,5
1200	-	23,2
1300	-	5,7
1400	-	6,2
1500	-	6,4

Tableau 29

Décroissance de l'intensité de l'émission du plomb sur filament brut, en fonction de la durée de la mesure.

T. du fil. évap. °C	T. du fil. ion. °C	Sens V.	Temps en mn	Haut. du pic 208 mm	Int. pour 10^{-14} A.
200	2280	1	0	199	8,65
-	-	-	1	190	8,26
-	-	-	2	178	7,4
-	-	-	3	171	7,43
-	-	-	4	156	6,77
-	-	-	5	143	6,21
-	-	-	6	131	5,70
-	-	-	7	119	5,17
-	-	-	8	108	4,70
-	-	-	9	97	4,22
-	-	-	10	83	3,60
-	-	-	11	72	3,13
-	-	-	12	62	2,70
-	-	-	13	53	2,30
-	-	-	14	46	2,00
-	-	-	15	40	1,74
-	-	-	16	35	1,52
-	-	-	17	33,5	1,45
-	-	-	18	31,5	1,37
-	-	-	19	29,5	1,28
-	-	-	20	29	1,27

3) - STABILITE DE L'EMISSION DU PLOMB SUR FILAMENT EVAPORATEUR ACTIVE/

Nous avons mesuré la décroissance de l'émission du plomb porté sur filament évaporateur active au silicate de zirconium. La stabilité de l'émission est remarquable (voir tableau 30). Tandis que sur filament évaporateur brut, l'émission a décru après 10 minutes, d'environ de la moitié de sa valeur initiale, l'émission effectuée sur filament activé s'est maintenue pendant un temps de mesure de 25 mn à l'intensité initiale (voir figure 32, courbe B). L'émission ne décroît pas mais au contraire croît très rapidement en élevant la température du filament évaporateur comme nous l'avons vu au chapitre X.

L'émission du plomb radiogénique porté sur le filament sous forme de poudre d'échantillon mélangée à l'activateur, est restée stable pendant des heures.

Tableau 30

Intensité du courant ionique du plomb émis sur filament évaporateur activé en fonction de la durée de l'émission.

T ₃ du fil. évap. °C	T. du fil ion. °C	Sens V	Temps en mn	Haut du pic 208 mm	Int. cour 10 ⁻³ A.
750	2150	30	0	103	13,43
-	-	-	2	104	13,56
-	-	-	4	101	13,17
-	-	-	6	102	13,30
-	-	-	8	99	12,91
-	-	-	10	102	13,30
-	-	-	12	100	13,04
-	-	-	14	102	13,30
-	-	-	16	105	13,60
-	-	-	18	104	13,56
-	-	-	20	102	13,30
-	-	-	22	103	13,43
-	-	-	24	106	13,82
-	-	-	25	104	13,56

CHAPITRE XII

ETUDES DES SURFACES SOUS MICROSCOPE

Nous avons étudié sous microscope la surface des filaments bruts, puis celle des filaments couverts d'une couche d'activateur.

Ci-dessous un résumé de nos observations est donné, ainsi que quelques photos des différentes surfaces examinées.

1) - SURFACE DU FILAMENT TUNGSTENE

La première photo montre la surface d'un filament de tungstène brut et non chauffé. On peut observer l'effet dû au laminage sur l'orientation du métal (34 A). Puis la structure superficielle du filament de tungstène chauffé dans la source d'ions dans les conditions de travail habituelles, a été observée. La photo 34 B montre une surface beaucoup plus lisse que précédemment par suite de la détente du réseau microcristallin.

2) - SURFACE DU FILAMENT COUVERT D'ACTIVATEUR

Sur la photo 34 C nous voyons un filament couvert d'une couche de silicate de zirconium séchée, mais pas encore cuite.

La photo 34 D montre un filament couvert d'une couche d'activateur après cuisson sous vide. Ici, la couche d'activateur à la surface irrégulière donc très augmentée par rapport au précédent, est visible.

3) - STRUCTURE D'UNE COUCHE DE MELANGE ACTIVATEUR-ECHANTILLON

On peut encore mieux observer la structure de la couche de silicate de zirconium sur la photo 35 E qui représente, détachée du filament porteur, une couche d'activateur mélangée à de la poudre de pechblende. Ici on peut observer très nettement une structure spongieuse de la couche. Malheureusement, la résolution du microscope empêche de voir avec la même netteté les différentes profondeurs de la couche dont le fond est assez fluide.

Les photos 35 F et 35 G représentent respectivement un filament brut couvert d'une solution de nitrate de plomb et un filament activé par

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

une couche de silicate de zirconium sur laquelle la solution de nitrate de plomb a été portée. Dans le premier cas, la répartition de l'échantillon se fait uniquement sur la surface plate ; dans le deuxième cas, elle est répartie en profondeur dans la couche. L'ionisation se déroule donc superficiellement dans le premier cas et en profondeur dans le second.

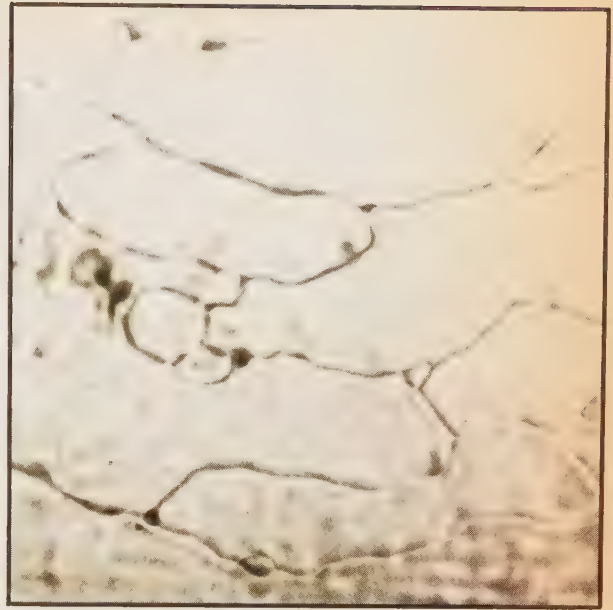
Sur l'image 35 H, on voit des échantillons portés sur filament sous forme de poudre mélangée à l'activateur de silicate de zirconium, et cuits dans la source d'ions du spectromètre de masse. On peut observer la répartition homogène de l'échantillon dans la structure de l'activateur. La structure spongieuse donnant une surface très grande et active est également visible. D'après les photos, on peut bien suivre les différentes phases de formation de la surface d'un filament muni de l'activateur et de l'échantillon.

De ces images, on peut tirer la conclusion que l'activateur forme une couche spongieuse ayant une surface très grande et très active, tel phénomène explique l'efficacité de l'activateur.

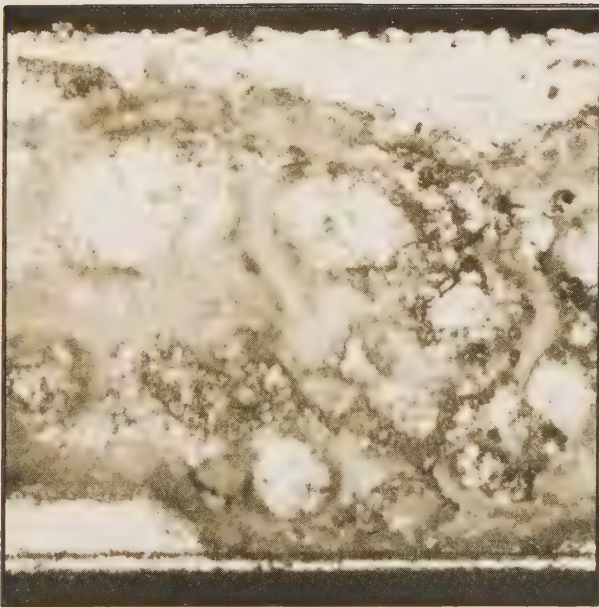
Figures 34 : Photos des surfaces des filaments.



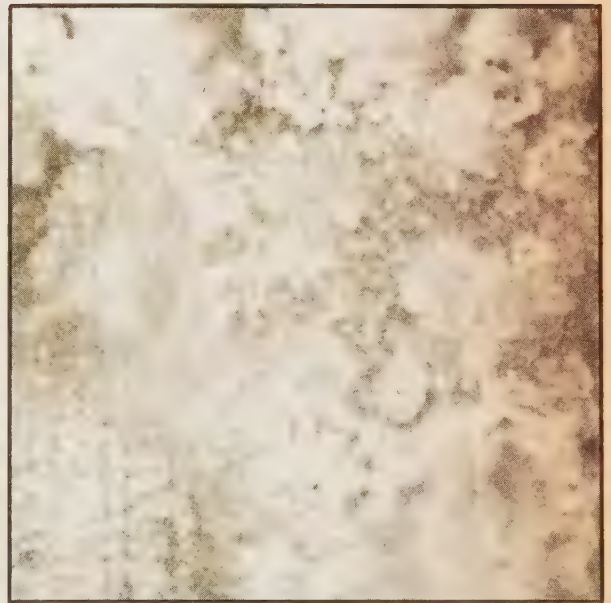
A



B

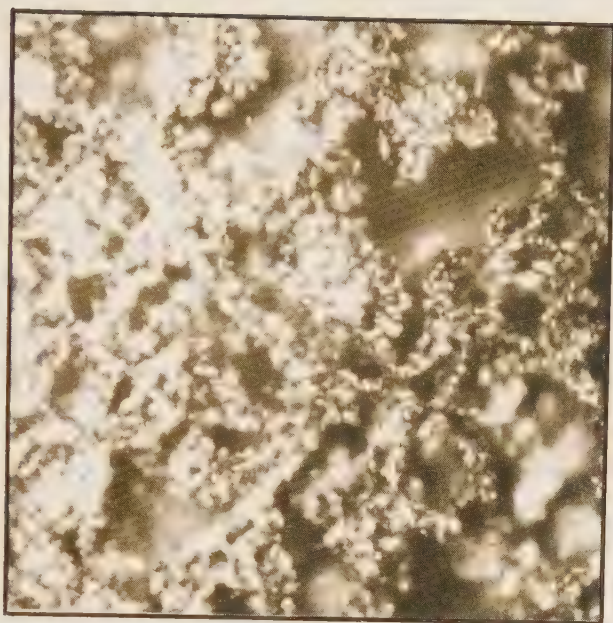


C

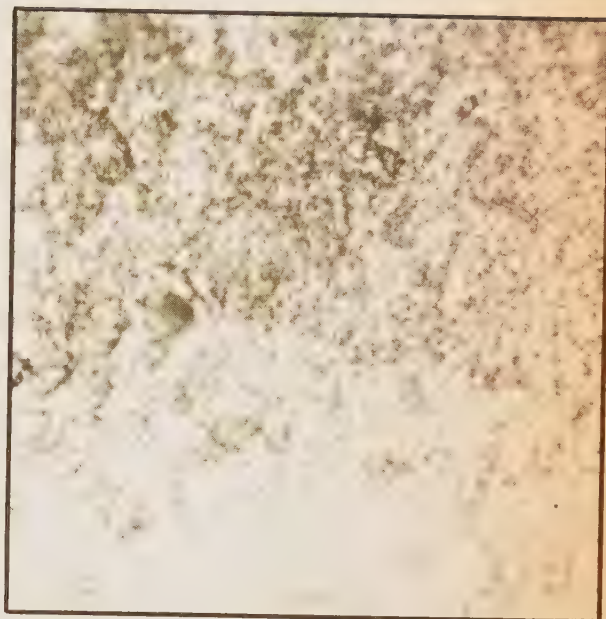


D

Figures 35 : Photos des surfaces des filaments.



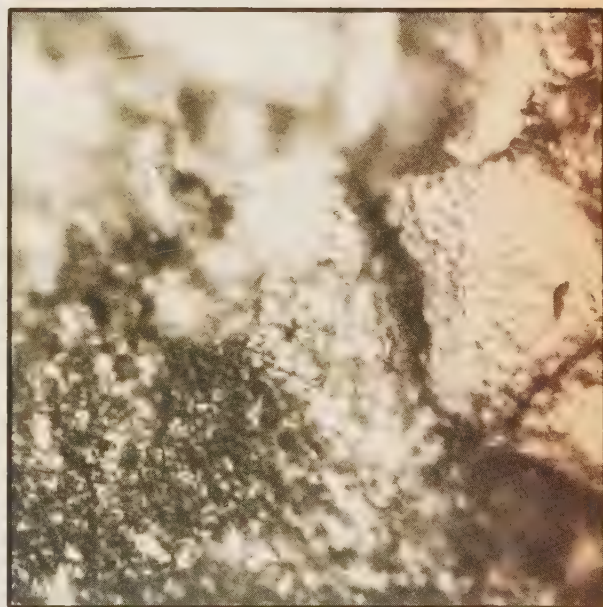
E



F



G



H

CHAPITRE XIII

CONTROLE DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE

La mesure de l'âge absolu est basée sur le rapport des isotopes 206 et 207 du plomb radiogénique. La correction imposée par la présence du plomb commun provenant de différentes sources de pollution est réalisée d'après les isotopes 204 ou 208. Il faut donc avoir une composition isotopique très correcte pour calculer l'âge à partir de l'analyse isotopique. Il est très important de savoir que l'emploi de l'activateur ne cause pas éventuellement un changement dans le rapport isotopique de l'échantillon examiné.

Les tableaux 31 et 32 rassemblent les résultats des mesures de composition isotopique d'une solution de nitrate de plomb, effectuée sur filament brut et sur filament activé.

1) - MESURE SUR FILAMENT BRUT

Tableau 31

Composition isotopique du nitrate de plomb commun porté sur filament brut.

N	hauteur des pics en mm				% des isotopes			
	204	206	207	208	204	206	207	208
1	26,4	645	515	1312	1,17	25,78	20,59	52,45
2	27,0	585	478	1197	1,31	25,54	20,87	52,27
3	21,9	527	445	1086	1,16	25,31	21,37	51,16
4	25,8	458	385	990	1,38	24,60	20,69	53,22
5	21,0	416	347	892	1,25	24,82	20,70	53,22
6	23,1	430	310	875	1,42	25,54	19,13	52,90
7	22,5	421	350	848	1,37	25,60	21,28	51,58
8	20,4	397	332	807	1,31	25,51	21,33	51,86
9	19,7	374	310	763	1,36	25,49	21,13	51,86
10	19,2	356	286	726	1,38	25,62	20,59	52,26
11	19,5	377	308	717	1,37	26,47	21,62	50,35
12	19,3	342	286	704	1,43	25,30	21,16	52,09
13	18,1	340	278	696	1,35	25,52	20,87	52,25
14	17,7	307	254	629	1,38	25,45	21,06	52,15
15	12	259	230	568	1,24	24,20	21,49	53,08

REPORT

ON THE

PROGRESS OF THE

WORK

OF THE

COMMISSIONERS OF THE

LAND OFFICE

IN THE

YEAR

ENDING

THE

31ST OF

DECEMBER

18

18

18

BY

THE

COMMISSIONERS

OF

THE

LAND

OFFICE

IN

THE

YEAR

ENDING

THE

31ST OF

DECEMBER

2) - MESURE SUR FILAMENT ACTIVE

Tableau 32

Composition isotopique du nitrate de plomb commun porté sur filament activé au silicate de zirconium.

	hauteur des pics en mm				% des isotopes			
	204	206	207	208	204	206	207	208
1	27	515	430	1050	1,33	25,47	21,26	51,92
2	25	470	370	940	1,38	26,03	20,49	52,07
3	22,5	455	345	900	1,30	26,42	20,03	52,26
4	24	476	390	955	1,30	25,79	21,13	51,76
5	24	455	365	920	1,36	25,79	20,69	52,15
6	24,5	450	360	900	1,41	25,94	20,75	51,88
7	23	460	370	915	1,30	25,80	20,98	51,59
8	23	460	370	930	1,29	25,84	20,78	52,24
9	24	455	370	940	1,34	25,43	20,68	52,54
10	24,5	470	390	980	1,31	25,20	20,91	52,56
11	25,5	500	420	1050	1,27	25,05	21,05	52,61
12	28,5	540	445	1080	1,36	25,79	21,25	51,58
13	29	565	455	1130	1,33	25,92	20,88	51,85
14	28	540	430	1120	1,32	25,49	20,30	52,88
15	26	495	415	1000	1,34	25,56	21,43	51,65

L'isotope 204 a été enregistré à sensibilité 1, les isotopes 206, 207 et 208 à sensibilité 10.

Ci-dessous une comparaison entre les moyennes de deux mesures et les valeurs publiées sur le tableau des Nuclides (55). Les valeurs mesurées correspondent à celles du tableau, d'autre part les deux mesures donnent des résultats sensiblement égaux. La différence entre les moyennes des deux mesures est plus petite que la différence entre les mesures de la même série.

	204 %	206 %	207 %	208 %
Valeurs du tableau Nuclides	1,3	26	21	52
Moyenne des mesures sans activation	1,325	25,448	20,925	52,170
Moyenne des mesures avec l'activateur	1,329	25,701	20,840	52,102

Le résultat de ces mesures prouve que la composition isotopique du plomb n'a pas varié avec le changement de méthode. L'emploi du silicate de zirconium comme activateur ne constitue donc aucun danger pour l'exactitude des résultats de l'analyse isotopique.

CHAPITRE XIV

ETUDES DE L'EMISSION DU PLOMB SUR DIFFERENTS FILAMENTS

1) - ETUDE DE L'EMISSION DU PLOMB SUR FILAMENT DE PLATINE

a) Caractère du filament

Le platine est très couramment utilisé comme filament dans les spectromètres de masse. On l'emploie surtout pour l'analyse des alcalins.

Les caractéristiques du filament de platine sont les suivantes :

- point de fusion : 1770°C
- fonction de travail : $6,2 \text{ V}$
- résistance : $0,094 \Omega \text{ mm}^2/\text{m}$

Le platine ayant un point de fusion relativement bas par rapport au tungstène ou au rhénium, n'est pas employé pour les analyses du plomb. Le chauffage que peut supporter le filament est insuffisant pour l'ioniser dans les conditions normales de travail ; mais l'activation rend possible son emploi dans ce domaine puisque la température d'ionisation est nettement réduite avec l'utilisation de l'activateur.

b) Emission propre du filament

Les éléments suivants ont été trouvés dans le spectre de l'émission propre du platine : Li, Na, K, Rb, Ce et Ba, donc des éléments alcalins qui ont une énergie d'ionisation peu élevée. On ne peut trouver aucune masse à la place du Pt, ni aux éléments apparentés à ce dernier : Ir, Os, Ru et Pd. A la place du plomb et aux environs, on ne détecte aucune masse, ce qui peut être avantageux pour une émission du plomb sur ce filament.

c) Emission du plomb sur filament de platine brut

Une solution de nitrate de plomb a été portée sur filament de platine brut. On a constaté une très faible émission à une température voisine du point de fusion du platine, mais elle a disparu presque aussitôt, donc l'émission peut être considérée comme nulle.

d) Emission du plomb sur filament de platine activé

Une solution de nitrate de plomb a été portée sur le filament de platine activé. L'effet activateur se manifeste spectaculairement. Le plomb sort très bien avec une intensité aussi forte que sur filament de tungstène. L'émission est croissante au début puis elle reste stable longtemps.

Tableau 33

Développement de l'émission du plomb en fonction de la température du filament évaporateur activé.

Cour.chauf.A du fil.évap.	Cour.chauf.A du fil.ion.	SensV	Haut.du pic 208 en mm	Cour.ion. $10^{-13}A.$
6	7,6	1	4	0,017
6,5	7,6	1	15	0,065
7	-	10	141	6,13
7,4	-	30	185	24,13

Nous pouvons observer que l'intensité de l'émission dépend de la température du filament évaporateur activé et le courant ionique croît rapidement avec l'élévation du chauffage de ce dernier (tableau 33).

e) Comparaison entre l'émission sur filament de platine brut et sur filament activé.

Sur la figure 36 on peut comparer le spectre du plomb émis sur filament de platine brut à celui émis sur filament activé, figure 37. La différence est remarquable aussi bien qualitativement que quantitativement. Le filament de platine présente un avantage sur les autres filaments, celui de ne pas émettre de plomb commun ; ainsi la pollution de composition du plomb de l'échantillon est pratiquement nulle. Ce fait peut être très important au cours des analyses d'échantillons très pauvres en plomb radiogénique.

2) - ETUDE SUR FILAMENT DE RHENIUM

a) Caractère du filament

Le point de fusion du rhénium est $3130^{\circ}C$, sa fonction de travail 4,8 V.

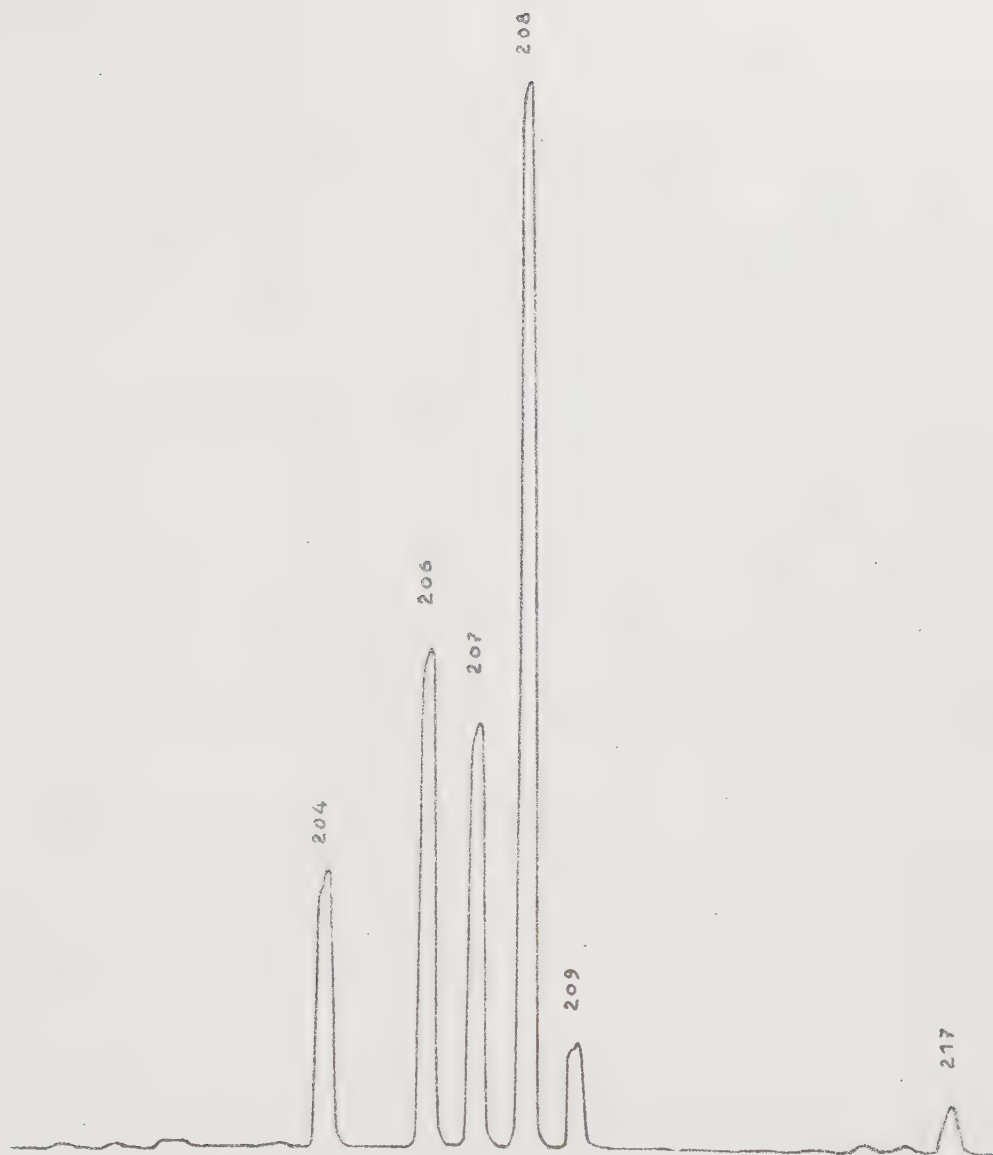


Figure 36 : Emission du Pb commun sur filament de platine ~~brut~~. *actif*



Figure 37 : Emission du Pb commun sur filament de platine ~~actif~~. *brut*

On peut remarquer que le point de fusion du Rhénium se rapproche de celui du tungstène, et sa fonction de travail est supérieure. D'après ROBINSON et CHARKEY (41), le rhénium est beaucoup moins sensible au gaz que le tungstène par le fait que ses carbures sont instables et son oxyde est conducteur à la température de travail.

b) Emission propre du filament rhénium

En examinant l'émission propre de ce filament, nous avons retrouvé approximativement les mêmes éléments qu'en cas de filament tungstène donc les alcalins Li, Na; K, Rb, Cs, Ba et dans le domaine du plomb le Tl, Pb et Bi. Les masses de W sont remplacées évidemment par celles du Rh qui donnent les isotopes 185 et 187 (voir figure 38). Dans l'émission propre du filament activé, le phosphite et le phosphate de Ba ($BaPO_2$ et $BaPO_3$) sont aussi présents dans le spectre, comme ils l'étaient avec le filament tungstène.

c) Emission du plomb sur filament brut

L'émission du plomb porté sur le filament brut sous forme de solution de nitrate s'effectue bien, un courant ionique assez intense se produit. L'intensité est à peu près pareille que sur filament tungstène mais la stabilité de l'émission paraît être meilleure.

d) Emission du plomb sur filament activé

Le filament activé produit une excellente émission qui atteint le plafond de l'intensité enregistrable. Le comportement de l'émission en fonction de la température des filaments rhénium est identique à celles des filaments tungstène ou platine.

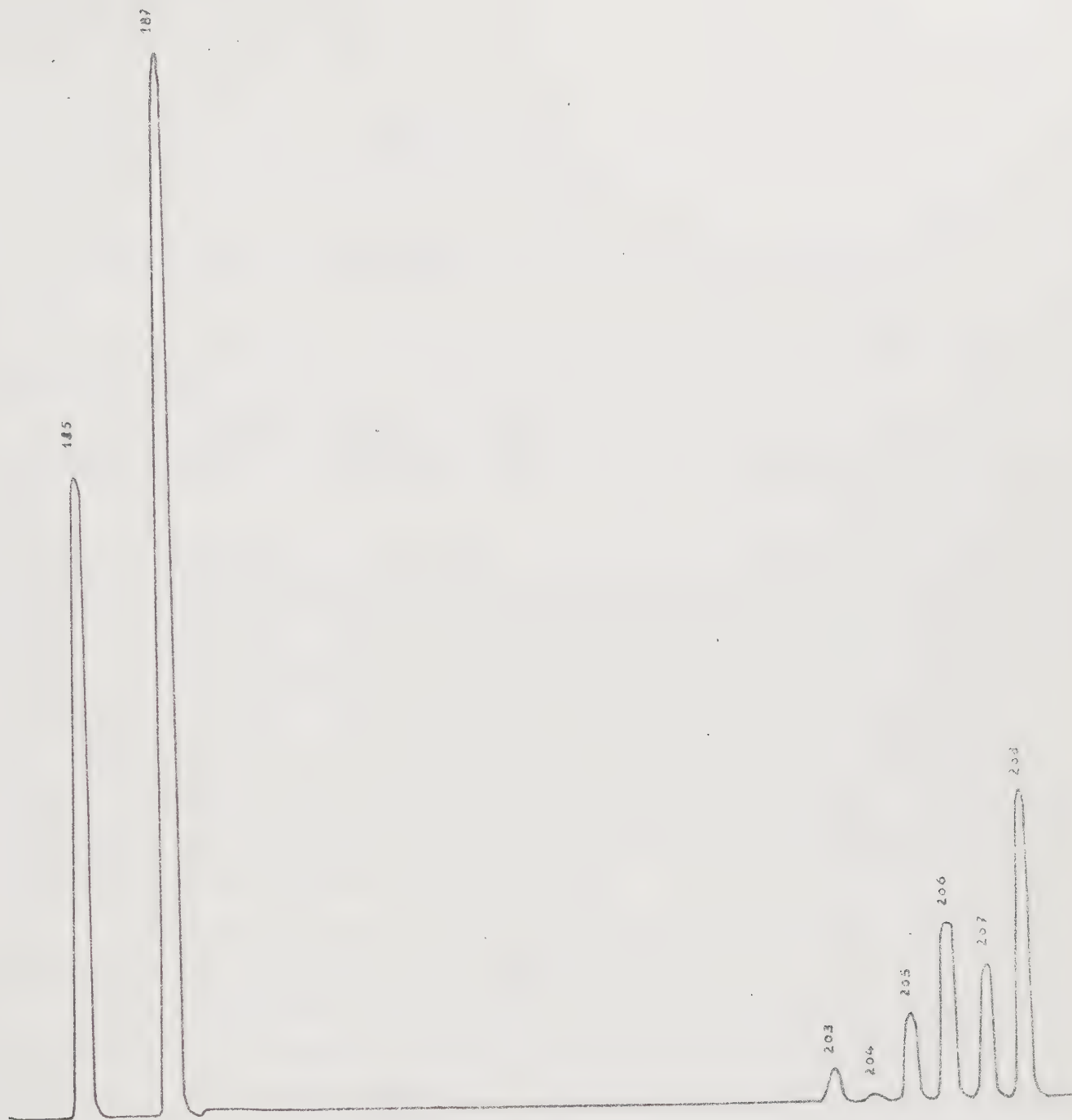


Figure 38 : Emission propre du filament Rhénium.

CHAPITRE XV

ACTIVATION DES AUTRES ELEMENTS PAR LE SILICATE DE ZIRCONIUM

Le silicate de zirconium est capable d'activer l'émission des éléments incorporés à l'intérieur de la couche d'activateur.

Au cours des analyses d'échantillons radioactifs, on peut observer l'émission intense de l'uranium et éventuellement du thorium sur filament activé.

Avantage de l'analyse avec activateur : l'analyse de l'uranium est souvent gênée par la présence des ions polymérisés de potassium provenant des filaments. Ils donnent des masses 234, 236, 238, six fois multipliées qui tombent justement dans le domaine de l'uranium. L'activation est avantageuse parce que l'uranium sort très bien comme UO et l'émission est encore plus intense sous forme de UO_2 , c'est à dire 267 et 270. A ces endroits, aucune masse gênante ne se présente ainsi l'analyse se déroule dans les meilleures conditions. En analysant les différents échantillons uranifères, nous avons trouvé les rapports isotopiques corrects pour $\text{U}_{235}/\text{U}_{238}$.

Le thorium donne un courant ionique à la place de 232 et surtout à l'endroit de 248 correspondant à la formule de ThO .

La possibilité de détection de ces éléments au cours de l'analyse des échantillons radioactifs est aussi importante parce que la présence ou l'absence du thorium peut être mise en évidence. Ce dernier influence la composition isotopique du plomb radiogénique en 208 qui doit être pris en considération au cours des corrections des plombs communs.

Sur la figure 39, on peut observer sur un échantillon zircon, la présence de Th et de U, du ThO , de UO et de UO_2 et la modification du Pb due au Th.

Figure 39 : Spectre du domaine du Pb, du Th et de l'U d'un échantillon de zircon.

QUATRIEME PARTIE

XVI - Mécanisme de l'activation.

XVII - Essais de la capacité d'activation de différentes manières.

CHAPITRE XVI

MECANISME DE L'ACTIVATION

Les différentes expériences et observations effectuées au cours de cette étude nous ont permis d'éclaircir le mécanisme de fonctionnement de l'activateur.

1) - CARACTERE DE LA COUCHE D'ACTIVATEUR

Le silicate de zirconium effectuerait l'activation de l'émission par un phénomène de surface active.

Pour qu'il puisse accomplir ce rôle, il faut qu'il résiste à la température de l'ionisation. Il est en effet réfractaire, ayant son point de fusion à 2 550° C.

On sait que dans les réactions chimiques en phase gazeuse, les substances à surface spongieuse (éponge de platine, charbon actif) accomplissent un rôle de catalyseur.

D'après nos observations, la surface du silicate de zirconium adopterait cette structure. Au cours de sa préparation il se précipite sous forme de gelée en milieu aqueux. Au moment de sa calcination sur le filament, on peut observer à la surface du silicate de zirconium une forte effervescence causée par la déshydratation de la gelée. La sortie de la vapeur d'eau laisse des cavités et des canaux capillaires dans la couche d'activateur cuit sur le filament. On peut donc supposer que la couche d'activateur déshydraté prend une structure spongieuse.

Nous avons observé sous microscope que le filament couvert de l'activateur présente une surface très irrégulière (voir chapitre XII).

Au cours de l'examen des spectres émis par filament brut puis par filament activé (chapitre IX), une très grande différence s'est révélée entre le caractère des deux sortes d'émission. La présence d'un grand nombre de masses parasites provenant des gaz résiduels caractérise le spectre du filament activé au début de l'émission tandis que le spectre du filament brut

n'est guère gêné par ces gaz. Ce phénomène prouve que la couche d'activateur absorbe une quantité considérable de gaz présents dans la source. Il a été remarqué que le dégazage se produit en chauffant le filament évaporateur. Tous ces faits appuient l'hypothèse que la source d'activateur a une surface irrégulière à la structure spongieuse, donc très active. La figure 40 montre l'aspect supposé du filament couvert de l'activateur.



Fig. 40

Figure 40 : Structure de la couche d'activateur.

2) - ROLE DE LA MAUVAISE CONDUCTIBILITE DANS L'ACTIVATION

Le silicate de zirconium est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. Ces deux faits jouent aussi un certain rôle dans le fonctionnement de l'activateur.

L'échantillon mélangé à la couche d'activateur est évaporé par suite de ce fait, par une chaleur plus atténuée et plus uniforme que celui porté sur une surface métallique du filament brut. Par conséquent, l'évaporation est plus lente et plus régulière sur l'activateur, donc l'émission est aussi beaucoup plus stable que sur filament brut. Nos expériences sur la stabilité de l'émission dans les différentes conditions prouvent entièrement cette théorie.

Les minéraux isolants ou mauvais conducteurs étant posés dans un champ électrique subissent une dipolarisation mentionnée par MAURITZ et VENDEL (33). Dans la source du spectromètre, l'activateur qui est un isolant est placé dans ces conditions, donc il est électriquement dipolarisé sur sa surface (voir figure 41 ci-dessous).

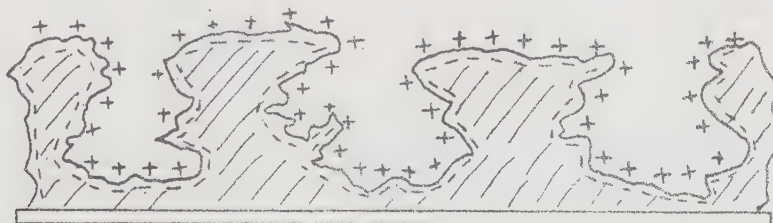


Figure 41 : Surface dipolarisée des cavités de la couche d'activateur.

La structure décrite de la couche d'activateur explique parfaitement l'ionisation produite sur elle.

3) - DÉROULEMENT DE L'IONISATION SUR L'ACTIVATEUR

L'ionisation de l'échantillon se déroule à l'état de vapeur. Les vapeurs d'échantillons remplissent les cavités de la couche d'activateur et à l'intérieur des cavités les molécules effectuent un mouvement Brownien. Leur vitesse est exprimée par la formule suivante :

$$V = \frac{3RT}{M} \quad (16)$$

R = constante des gaz parfaits

T = température absolue

M = poids moléculaire des particules.

Il est évident que la vitesse des molécules est proportionnelle à la température, et inversement proportionnelle au poids moléculaire.

Les molécules entrent en collision entre eux et avec les parois des cavités avec une énergie :

$$e = \frac{mV^2}{2} \quad (17)$$

Si l'énergie du choc est suffisante, les molécules peuvent s'ioniser. Les ions positifs sont attirés par les plaques extractrices négativement chargées.

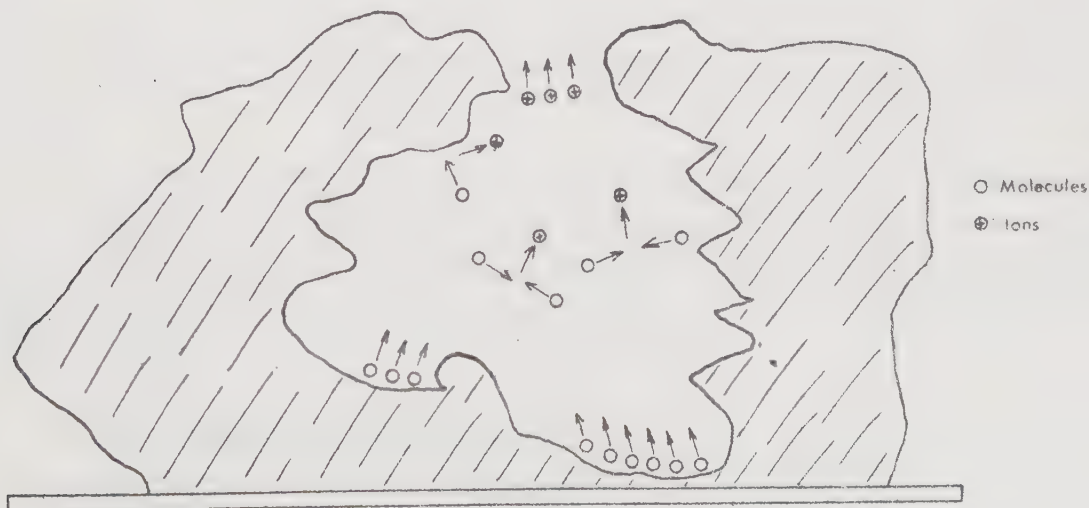


Figure 42 : Déroulement de l'ionisation dans les cavités

4) - EXPLICATION DES DIFFERENTS PHENOMENES CONSTATES AU COURS DES EXPERIENCES SUR L'EMISSION ACTIVEE.

Le déroulement décrit de l'ionisation donne des explications claires pour tous les phénomènes remarqués au cours des différentes expériences.

a) Comportement des gaz résiduels

Il a été constaté qu'au début de l'émission les masses provenant des gaz résiduels dominent le spectre, voir chapitre VIII.

Dans cette période, les molécules de gaz résiduels remplissent les cavités de la couche d'activateur. L'énergie nécessaire à leur ionisation est moins élevée que celle nécessaire à l'ionisation du Pb, donc c'est le courant ionique de ces molécules qui est le plus intense. D'autre part, les ions provenant de l'échantillon ont la difficulté de sortir des cavités, se heurtant incessamment aux très nombreuses molécules de gaz encore présents.

Le libre parcours des particules étant inversement proportionnel au nombre dans l'unité de volume selon la formule :

$$L = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 N} \quad (18)$$

L = libre parcours moyen,

N = nombre des particules dans l'unité de volume,

d = diamètre des particules.

Quand la plus grande partie des gaz résiduels est chassée par chauffage, le spectre du plomb apparaît, et augmente rapidement avec la diminution des gaz.

Il a été constaté après le dégazage au début de l'émission normale, une augmentation lente et régulière de l'émission du plomb. On peut l'expliquer par la lente diminution des dernières molécules parasites et l'établissement de l'équilibre entre les particules ionisées et les molécules. Une fois l'équilibre établi, l'émission reste stable.

b) Localisation de l'ionisation

La théorie exposée précédemment est prouvée également par la détermination du lieu d'ionisation.

Une nette différence a été constatée dans le réglage de la focalisation des faisceaux ioniques provenant des filaments bruts, ou de ceux provenant des filaments activés.

Le réglage des électrodes focalisatrices en vue d'obtenir le maximum de courant ionique correspondant au Pb est le même que celui donnant le maximum de courant ionique du tungstène quand l'ionisation se déroule sur filaments bruts. Au contraire, sur filament activé le réglage de la focalisation diffère selon qu'on veut obtenir le courant ionique maximum du Pb ou celui du tungstène.

On peut facilement expliquer cette différence entre la focalisation des deux sortes d'émissions. Sur filaments bruts, le plomb est évaporé sur le filament évaporateur, les molécules heurtent le filament ionisateur à température élevée et leur ionisation s'effectue sur ce filament. Les ions de tungstène sont émis également par ce filament. Il est donc évident que le trajet des deux sortes d'ions est le même entre le filament et la fente de sortie. Pour les focaliser, il faut réaliser les mêmes conditions pour les uns et pour les autres (voir figure 43).

Au contraire, quand l'échantillon est porté sur filament évaporateur activé, l'ionisation du Pb se déroule dans les cavités de la couche de l'activateur, et les ions de Pb sont attirés vers la fente de sortie directement depuis ce filament, tandis que les ions de tungstène proviennent du filament ionisateur. Le filament évaporateur n'émet pas de tungstène à la température de son fonctionnement (voir figure 44).

Il est donc évident que les deux sortes d'ions ayant des trajets différents, leur focalisation demande des réglages d'électrodes différents (voir figure 45).

La différence entre la focalisation du plomb émis sur filament brut et sur filament activé vérifie nettement la théorie selon laquelle le lieu de leur ionisation est différent

c) Relation entre l'intensité de l'émission et la température des deux filaments.

La différence de comportement de l'émission du Pb par rapport à la température des deux filaments (voir chapitre X) s'explique aussi clairement par notre théorie.

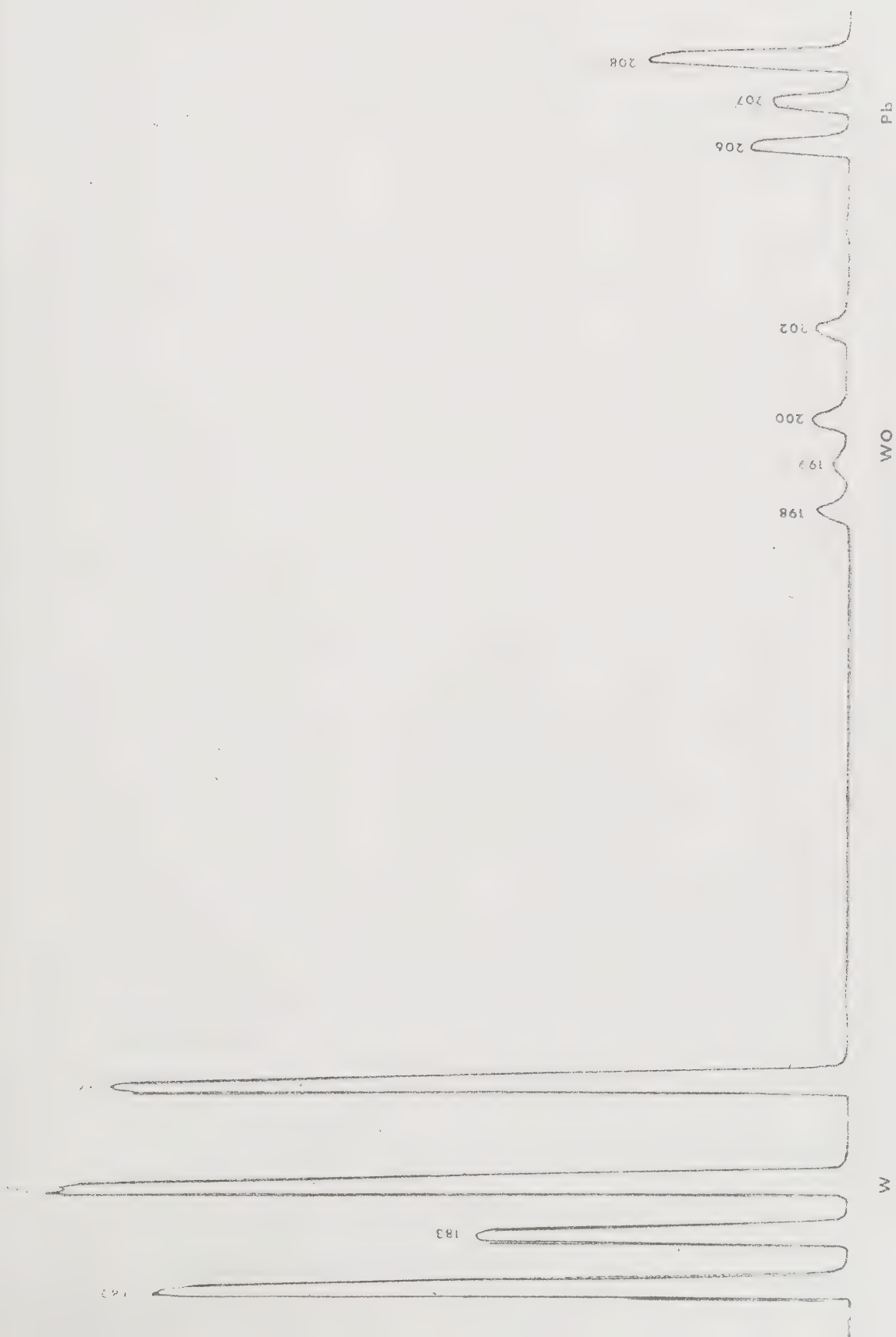


Figure 43 : Focalisation du Pb ionisé sur filament W ionisateur.

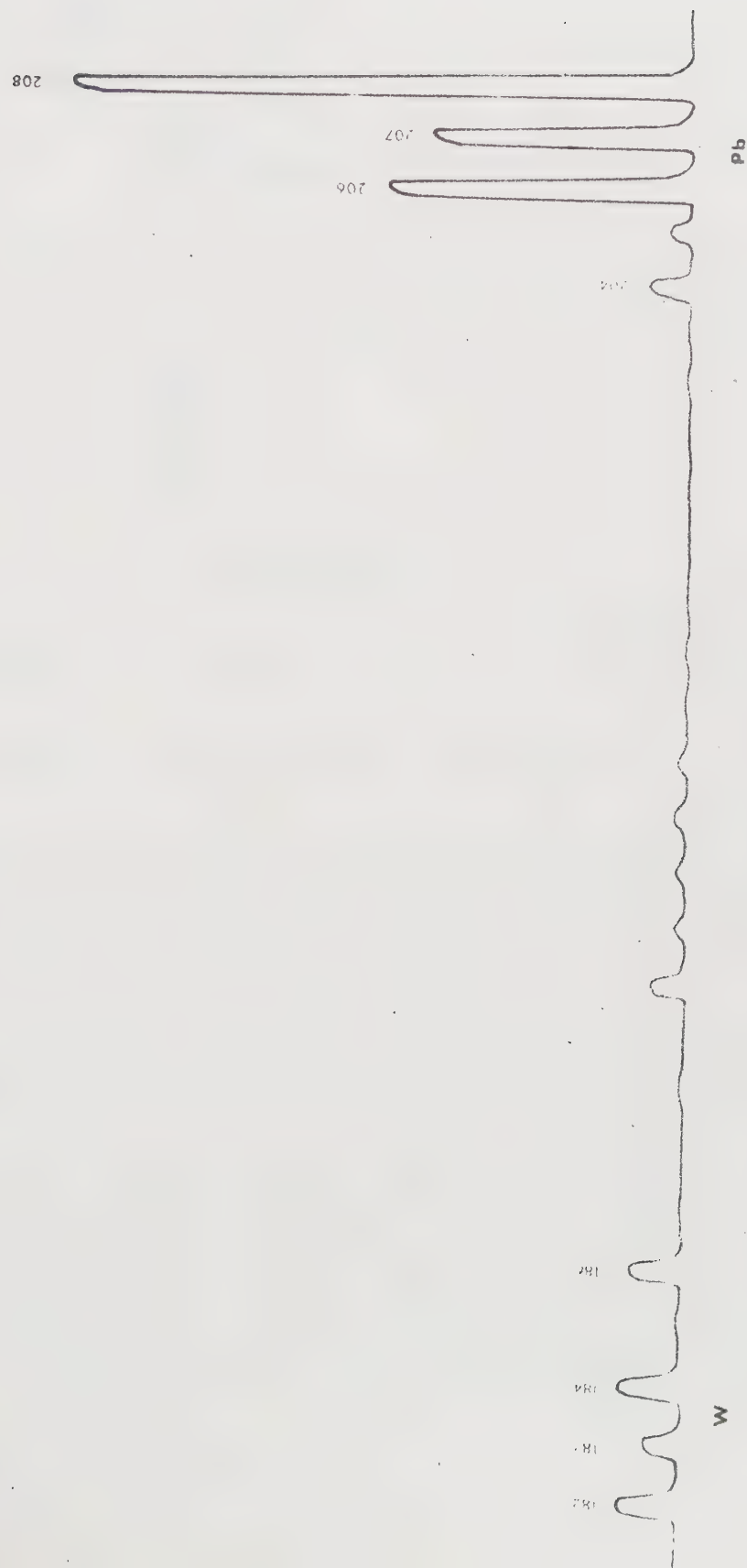
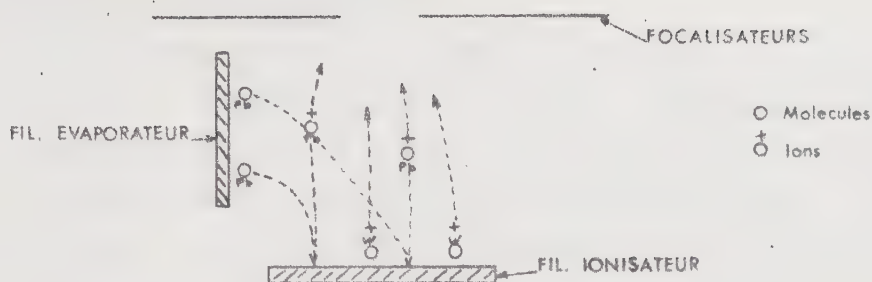
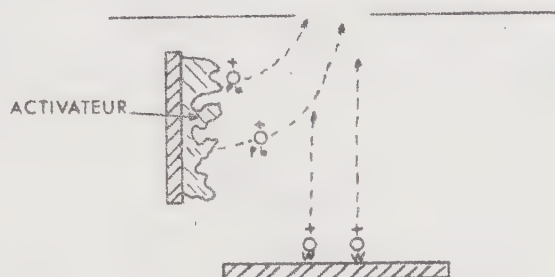


Figure 44 : Focalisation du Pb ionisé sur filament W évaporateur.



A- Focalisation du Pb et du W ionisés sur filament ionisateur.



B- Focalisation du Pb et du W quand l'émission du Pb est effectuée sur filament évaporateur activé.

Figures 45 : Route des ions au cours de la focalisation.

Quand l'ionisation est effectuée à l'aide du filament ionisateur, c'est la température de ce dernier qui détermine l'intensité du courant ionique du Pb, selon la loi de LANGMUIR. C'est le cas des émissions effectuées sur filaments bruts comme il a été prouvé ci-dessus.

Quand l'échantillon est porté sur filament évaporateur activé, l'ionisation se déroule dans les cavités de l'activateur. Il est logique que l'intensité du courant ionique dépende de la température de ce dernier.

La vitesse des molécules à l'intérieur des cavités de silicate de zirconium dépend de la température (équation 16). Leur énergie de collision augmente exponentiellement avec leur vitesse croissante (équation 17). L'augmentation exponentielle du courant ionique avec l'élévation de la température du filament évaporateur trouve donc son explication par notre théorie.

5) - ROLE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

Nous avons constaté que c'est le silicate de zirconium dans l'activateur qui forme la surface active. Il reste à déterminer le rôle de l'acide phosphorique ; dans ce but, l'expérience suivante a été effectuée.

Un activateur a été préparé de façon habituelle, mais non traité à l'acide phosphorique, et porté sur filament. 1 ~~M~~g de plomb sous forme de n nitrate en solution a été déposé sur le filament activé.

L'émission a atteint au début l'intensité habituelle de l'émission activée. En augmentant la température du filament évaporateur, l'intensité du courant ionique est montée d'abord puis elle a décru rapidement jusqu'à ce qu'elle soit descendue à la valeur de l'émission propre du filament (voir tableau 35).

Tableau 35

T. du fil. évap. °C	T. du fil. ion. °C	Sens. V	Temps mn	Haut. du pic 208 en mm	Int. du cour. 10^{-13} A.
850	2350	30	0	76	9,91
-	-	-	1	59	7,69
-	-	-	2	45	5,87
-	-	-	3	30	3,91
1100	2200	-	4	217	28,30
-	-	-	5	96	12,52
-	-	-	6	72	9,39
1420	2600	-	7	85	8,47
-	-	-	8	6	0,78
-	-	3	9	14	0,18
-	-	3	10	8	0,10

Déroulement de l'émission du Pb sur filament traité par l'activateur sans acide phosphorique.

t = le temps écoulé depuis le début de l'expérience en minutes.

En retirant la caissette de la source, on a constaté que la couche d'activateur s'est détachée entièrement du filament. Ce fait explique la chute de l'intensité du courant ionique.

Cette expérience a prouvé que l'acide phosphorique accomplit le rôle de colle entre la couche d'activateur et le filament. D'ailleurs, il a été remarqué au chapitre IX que la poudre des pechblendes reste bien fixée au filament grâce à l'acide phosphorique.

6) - CONCLUSIONS

Toutes ces expériences prouvent unanimement la théorie que l'activation effectuée par le silicate de zirconium est un phénomène superficiel dû à la texture spongieuse de la couche de l'activateur.

L'acide phosphorique assure l'adhérence entre le filament et la couche d'activateur.

Nous avons essayé d'autres substances pour vérifier leur capacité d'activation ou leur indifférence selon qu'ils accomplissent ou non les conditions posées pour l'activation par cette théorie. Les résultats de nos essais sont donnés au chapitre suivant.

CHAPITRE XVII

ESSAIS SUR LA CAPACITE D'ACTIVATION DES DIFFERENTES MATIERES

1) - PRINCIPE

Selon la théorie du fonctionnement de l'activateur au silicate de zirconium, son effet repose sur la formation d'une surface active réfractaire et mauvaise conductrice de la chaleur et de l'électricité.

Il est donc logique de supposer que d'autres matières accomplissant ces conditions peuvent être employées comme activateurs.

Une série d'expériences a été réalisée sur différentes substances.

Nous avons choisi les matières réfractaires. Elles étaient fraîchement précipitées et soigneusement lavées comme le silicate de zirconium. (voir chapitre VI - 4)

Le filament a été chargé du précipité de façon habituelle. 1 μ g de plomb a été porté à chaque expérience sur le filament évaporateur couvert de la substance expérimentée.

Ci-dessous nous donnons les résultats de nos essais.

2) - EXPERIENCES

A - 1er Groupe : Activateurs

a) Silice (SiO_2)

L'oxyde de silice a été précipité d'une solution de NaSiO_3 par HCl . Le précipité a été soigneusement lavé à l'eau et porté sur filament à l'aide d'acide phosphorique.

L'émission du plomb a été excellente sur cet activateur. L'intensité a atteint la limite enregistrable. La stabilité a été parfaite. Les caractères de l'émission du Pb : focalisation, gaz résiduels et la température des filaments ont été identiques à ceux obtenus au silicate de zirconium.

b) Oxyde de zirconium (ZrO_2)

Il a été préparé par précipitation d'une solution de $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ par NH_4OH .

Sans l'acide phosphorique, son adhérence au filament est nulle, mais ce dernier l'y fixe efficacement.

L'émission présente les mêmes caractères qu'avec l'activateur habituel. La stabilité de l'émission est moins bonne que celle sur silicate de zirconium parce qu'avec l'élévation de la température, la couche se détache du filament et l'intensité du courant ionique diminue au fur et à mesure de cette séparation.

c) Silicate de thorium (Th SiO_4)

Il a été préparé de façon semblable au Zr SiO_4 d'une solution de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

Il adhère parfaitement au filament.

L'émission du plomb est aussi bonne que sur silicate de zirconium, les caractères de l'émission sont les mêmes.

d) Silicate de magnésium (Mg SiO_3)

Le Mg SiO_3 est précipité d'une solution de Mg Cl_2 par une solution de Na_2SiO_3 . Les conditions de préparation sont identiques à celles des autres silicates.

Son adhérence au filament est très bonne. L'émission du plomb est intense et stable.

e) Pyrophosphate de magnésium ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$)

Le précipité de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a été obtenu en mélangeant une solution de Mg Cl_2 à une solution de $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Pour assurer l'adhérence entre le filament et la couche d'activateur l'acide phosphorique est indispensable.

Le début de l'émission est caractérisé par la présence de gaz résiduels. L'ionisation du plomb se produit sur le filament évaporateur. Le courant ionique est intense et stable.

B) - 2ème Groupe : Stabilisateurs

f) Pyrophosphate de titane ($\text{Ti P}_2\text{O}_7$)

Sa préparation est semblable à celle de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ à partir d'une solution TiCl_4 .

L'adhérence au filament est satisfaisante avec l'acide phosphorique. On remarque que le caractère de l'émission diffère de celui obtenu sur les matières précédentes. L'ionisation du plomb se produit sur le filament ionisateur, l'intensité du courant ionique est moyenne mais sa stabilité est bonne.

g) Alumine (Al_2O_3)

Il a été précipité sous forme de $\text{Al}(\text{OH})_3$ d'une solution de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. A l'aide d'acide phosphorique il adhère bien au filament. Il est intéressant d'observer l'absence de gaz résiduels au début de l'émission. Le spectre du plomb apparaît nettement dès le début. La stabilité de l'émission est bonne. L'ionisation s'est réalisée sur le filament ionisateur.

h) Aluminate de magnésium ($\text{Mg Al}_2\text{O}_4$)

On l'obtient en précipitant une solution de $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ par une solution de Mg Cl_2 .

L'aluminate de magnésium n'adhère pas au filament sans la présence d'acide phosphorique. Au début de l'émission, on remarque l'absence de gaz résiduels comme précédemment. L'intensité de l'émission est moyenne, mais sa stabilité est bonne. Le plomb est ionisé sur le filament ionisateur.

i) Oxyde de nickel (NiO)

Le $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a été préparé par précipitation d'une solution NiCl_2 par NH_4OH .

Son adhérence au filament est très bonne en présence d'acide phosphorique. L'émission sort avec une intensité moyenne, mais la stabilité est remarquable. Le procédé d'ionisation du plomb est identique aux essais précédents sur le filament ionisateur.

C) - 3ème Groupe : Indifférents

j) Oxyde de titane (TiO_2)

Sa préparation part d'une solution TiCl_4 . Son adhérence au filament est très faible même en présence d'acide phosphorique.

On ne constate aucune amélioration de l'émission du plomb effectuée sur cette matière par rapport à l'émission sur filament brut.

k) Oxyde de magnésium (MgO)

Le précipité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est formé en mélangeant des solutions de MgCl_2 et de NH_4OH .

Son adhérence au filament est faible même en présence d'acide phosphorique ; surtout à une température élevée, il s'en détache.

L'émission du plomb est faible et instable. L'ionisation est réalisée sur le filament ionisateur.

l) Chromate de baryum (BaCrO_4)

On obtient le chromate de baryum par mélange d'une solution K_2CrO_4 à une solution de BaCl_2 .

L'adhérence entre le filament et le chromate de baryum est faible.

L'émission du plomb sur cette matière est semblable à celle effectuée sur filament brut. Le courant ionique est faible et instable.

Il est bien évident que nous n'avons pas essayé toutes les substances possibles, mais seulement quelques unes pour confirmer nos hypothèses.

3) - CONCLUSIONS

D'après les résultats de ces expériences, on peut distinguer trois types d'émission du plomb sur les matières expérimentées.

1) Emission semblable observée sur le silicate de zirconium : le plomb ionisé à l'aide du filament évaporateur activé donne un courant ionique intense et stable. Les matières produisant une émission de ce type sont des ACTIVATEURS.

2) Le plomb émis sur ces matières est ionisé sur le filament ionisateur, et donne un courant ionique moyen mais stable. On peut considérer les matières produisant ce type d'émission comme des STABILISATEURS.

3) L'émission du plomb est identique à celle observée sur filament brut, faible et décroissante.

Au premier groupe appartiennent les silicates, et la silice portés sous forme de gelées sur le filament, et le pyrophosphate de magnésium.

Toutes ces matières subissent une déshydratation au cours de la calcination. Le départ de l'eau cause une texture spongieuse d'où résulte l'effet de l'activateur.

Dans le deuxième groupe, on trouve le TiP_2O_7 , MgAl_2O_2 , Al_2O_3 et NiO . Ces matières adhèrent très bien au filament. On ne peut pas constater de perte d'eau semblable à celle vue précédemment. La texture spongieuse ne peut donc se former. Ces matières étant mauvaises conductrices de la chaleur assurent une évaporation lente et régulière de l'échantillon, ce qui explique la stabilité de l'émission.

Le tableau 36 présente une comparaison entre l'émission du plomb s sur un activateur (SiO_2) et sur un stabilisateur (NiO). On peut observer une bonne stabilité de l'émission dans les deux cas (A et B). L'intensité du courant ionique est beaucoup plus grand sur l'activateur que sur le stabilisateur. La corrélation entre l'intensité du courant ionique et la température des deux filaments est nettement différente (C et D).

Dans le troisième groupe se trouvent MgO , TiO_2 et BaCrO_4 . Ces matières se précipitent sous forme de poudre fine, elles ne contiennent pas d'eau de cristallisation et conservent donc cette forme pulvérulente même après leur calcination sur filament. Leur adhérence au filament est faible. De leur emploi ne résulte aucune amélioration de l'émission.

.../...

Tableau 36

Stabilité de l'émission du plomb.

A) sur NiO

B) sur SiO₂

T. mn	Sens. en V.	Haut. du pic 208 en mm	Int. cour. ion. 10^{-13} A.	T. mn	Sens. en V.	Haut. du pic 208 en mm	Int. cour. ion. 10^{-13} A.
0	3	118	1,54	0	30	102	13,3
2	3	120	1,56	2	30	102	13,3
4	-	-	1,56	4	-	102	-
6	-	145	1,50	6	-	103	13,4
8	-	118	1,54	8	-	104	13,5
10	-	113	1,47	10	-	102	13,3

Corrélation entre l'intensité du courant ionique du Pb et la température des deux filaments.

C) sur NiO

D) sur SiO₂

T. fil. év. °C	T. fil. ion. °C	Sens. V.	Ht du pic 208 en mm	Int. cour. ion. 10^{-13} A.	T. fil. év. °C	T. fil. ion. °C	Sens. V.	Ht du pic 208 en mm	Int. cour. ion. 10^{-13} A.
900	2450	5	55	0,71	1000	2000	30	37	4,82
1100	-	3	64	0,83	1150	2000	30	160	20,87
900	2450	3	55	0,71	1000	2300	30	101	13,77
900	2600	3	118	1,54	1000	2400	30	108	14,13

CINQUIEME PARTIE

XVIII - Application de la méthode d'activation dans la géochronologie.

XIX - Quelques résultats de mesures d'âges.

CHAPITRE XVIII

APPLICATION DE LA METHODE D'ACTIVATION DANS LA GEOCHRONOLOGIE

1) - PRINCIPES

Le but de nos recherches sur l'activation a été de trouver un moyen permettant l'analyse isotopique directe du plomb des échantillons radioactifs très pauvres en ce dernier.

Par la méthode directe d'une part, on peut éviter tout traitement chimique de l'échantillon ; d'autre part l'activation comme il l'a été prouvé au chapitre XIII ne change pas la composition isotopique de l'échantillon. On peut donc conclure que cette méthode est parfaitement applicable à la détermination d'âges.

Ci-dessous nous rappelons la méthode d'opération des analyses isotopiques à l'aide de l'activateur au silicate de zirconium. Les calculs d'âges à partir des résultats de l'analyse chimique et isotopique sont brièvement récapitulés. A la fin de ce chapitre, quelques résultats de mesures d'âges exécutées par la méthode d'activation sont donnés.

2) - MODE D'OPERATION POUR LES ANALYSES ISOTOPIQUES A L'AIDE DE L'ACTIVATEUR AU SILICATE DE ZIRCONIUM.

Le filament évaporateur doit être chargé d'échantillon de la façon décrite au chapitre VII. Après l'introduction de la caissette dans la source, un dégazage radical est nécessaire. Il faut augmenter graduellement la température des deux filaments. Le filament ionisateur peut être chauffé jusqu'à 2 000° C et le filament évaporateur jusqu'à 700° C.

a) Le dégazage : au début du dégazage, on peut observer une forte augmentation de la pression dans la source. La pression atteint assez vite son maximum, ensuite elle diminue rapidement. Cette montée brusque est provoquée par l'évaporation de l'acide phosphorique resté dans la couche d'activateur.

Quand la pression est tombée à une valeur presque normale, la présence de gaz résiduels se manifeste par les grands pics à travers tout le spectre du domaine intéressé (voir chapitre des gaz résiduels VIII - a).

L'élimination de ces gaz est parfois assez difficile et exige un dégazage par chauffage énergique et durable, souvent la durée de cette opération nécessite une demi-heure. Il faut augmenter pour quelques minutes, de temps en temps, la température du filament évaporateur jusqu'à 1 000° C. Ainsi, on peut obtenir que les gaz absorbés par la couche active de silicate de zirconium soient évaporés.

b) Contrôle de la propreté de la source : au moment où le vide devient apparemment normal, il faut contrôler le spectre du domaine du plomb. Si les gaz parasites sont évacués, aucune autre masse que celle provenant de l'échantillon ou du filament ne doit être trouvée. Elles sont les suivantes :

198, 199, 200, 202 W

197, 198, 199, 200, 201 BaPO₂

203, 205 Tl

204 souvent si minime qu'on ne le remarque pas

206, 207, 208 Pb

209 Bi

On peut également contrôler la composition isotopique du tungstène et celle du Tl. Si, d'une part, on ne trouve pas d'autres masses que celles signalées ci-dessus, et d'autre part, les compositions isotopiques du W et celles du Tl sont correctes, on peut considérer que le spectre est exempt de gaz parasites. Il faut surtout contrôler le 204 parce qu'un pic anormal à cet endroit est le signe sûr de la présence du téflon. La figure 46 indique les différentes périodes du dégazage. Un dégazage complet est une condition indispensable pour obtenir de bons résultats. Nous avons vu au cours du chapitre VIII l'importante modification introduite par les gaz résiduels dans les résultats des analyses.

c) L'analyse : une fois la propreté de la source assurée, l'analyse isotopique de l'échantillon peut commencer.

Les meilleures conditions de travail sont réalisées quand la température du filament évaporateur est élevée à 1 000° C ou 1 200° environ, et le filament ionisateur peut rester à 700 ou 800° C.

Dégazage terminé

Emission Normale

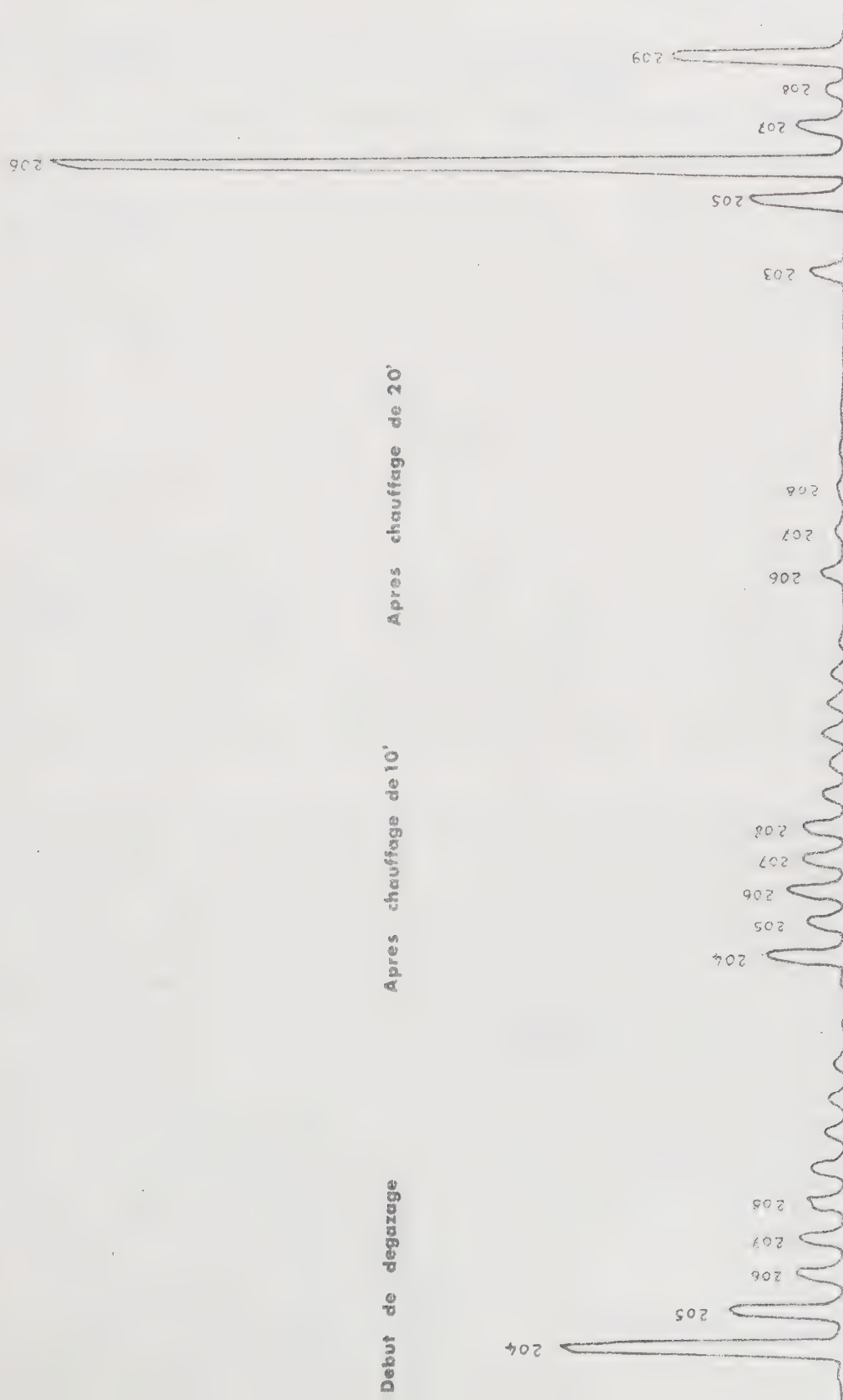


Figure 46 : Différentes phases de dégazage de l'échantillon sur filament d'acier.

Pour les pechblendes et les autres échantillons relativement riches en plomb (1 - 2 %), l'ionisation effectuée sur filament évaporateur est généralement suffisante et le chauffage du filament ionisateur n'est pas nécessaire.

3) - CALCUL DE L'ÂGE DES MINÉRAUX RADIOACTIFS.

Le calcul de l'âge des minéraux radioactifs est basé sur les résultats de l'analyse chimique et de l'analyse isotopique de l'échantillon.

Age chimique : l'analyse chimique donne les pourcentages d'uranium, de plomb et de thorium contenus dans l'échantillon.

En connaissance de ces valeurs, il est possible de calculer un âge approximatif : l'âge chimique d'après la formule (Keevil - Holmes - Lawson) :

$$t = \frac{\text{Pb \%}}{\text{U \%} + 0,36 \text{ Th\%}} \quad 7600 \text{ M.A.}$$

Cette formule est déuite de l'équation n° 1, voir page 1.

Les âges isotopiques : le calcul des âges plus précis nécessite la connaissance de la composition isotopique du plomb contenu dans le minéral, ainsi que celle du pourcentage de plomb radioactif dans le plomb total, donné par l'analyse chimique. Il faut tenir compte qu'il y a toujours plus ou moins de plomb commun provenant de différentes sources de pollutions.

Calcul du pourcentage de plomb commun et de plomb radiogénique : le calcul du pourcentage de plomb commun peut s'effectuer d'après la proportion de l'isotope stable, le 204, le seul qui soit présent seulement dans le plomb commun. Au cas où l'échantillon ne contient pas de thorium, on peut utiliser également dans ce but l'isotope 208. La possibilité de se servir de ce dernier isotope pour la correction est avantageuse, puisque sa proportion est environ 40 fois plus élevée dans le plomb commun que celle du 204, ainsi sa mesure est plus précise.

La composition du plomb commun est acceptée comme stable, et d'après le tableau de Nuclides (54), elle est la suivante :

$$204 = 1,3 \%$$

$$206 = 26,0 \%$$

$$207 = 21,0 \%$$

$$208 = 52,0 \%$$

On calcule d'après la quantité trouvée de l'isotope 204 ou 208, la quantité correspondante des isotopes 206 et 207, provenant du plomb commun. La quantité de plomb radiogénique est obtenu en soustrayant la quantité de plomb commun de celle du plomb total.

Calcul de l'âge $\frac{207}{206}$: cet âge est donné par le rapport de deux isotopes de plomb descendant des deux isotopes de l'uranium 238 et 235 ayant des périodes différentes.

Le calcul de l'âge est basé sur l'équation n° 2, voir page 2.

Le rapport $\frac{207}{206} = R_1$ est déterminé par l'analyse isotopique. Une collection d'âges calculés à partir de ce rapport est donné par les "Tables of Geological Survey" (45).

Calcul des âges $\frac{206}{238}$ et $\frac{207}{235}$: le calcul de ces âges repose sur l'équation 1. Cette équation est basée sur le rapport des nombres de molécules de plomb et d'uranium contenues dans l'échantillon. Dans ce but, il faut calculer la masse atomique exacte du plomb radiogénique. Celle-ci diffère de la masse atomique du plomb commun ayant une composition isotopique très différente. On peut calculer la masse atomique du plomb radiogénique M_{ra} à partir de sa composition isotopique.

Du rapport R, on peut calculer :

$$206 \% = \frac{100}{1+R_1} = A$$

$$207 \% = 100 - A$$

d'où la masse atomique du plomb radiogénique :

$$M_{ra} = \frac{A \times 206,039 + (100-A) \times 207,04}{100}$$

206,039 et 207,041 sont les masses respectives des isotopes 206 et 207 d'après SULLIVAN (46).

Pour avoir le vrai rapport du nombre de molécules $\frac{P}{U}$ il faut convertir leur rapport chimique avec le facteur correctionnel provenant du rapport de la masse atomique du plomb commun M et de la masse réelle du plomb radiogénique M_{ra} .

$$F = \frac{M}{M_{ra}}$$

les âges $\frac{206}{238}$ et $\frac{207}{235}$ peuvent être calculés ainsi :

$$t \frac{206}{238} = \frac{Pb \% F}{U \%} \times \frac{A}{99,27} \times \frac{M_U}{M_{Pb}}$$

$$t \frac{207}{235} = \frac{Pb \% F}{U \%} \times \frac{100-A}{0,72} \times \frac{M_U}{M_{Pb}}$$

M_U = masse atomique de l'uranium,

M_{Pb} = masse atomique du Pb radiogénique $M_{Pb} = M_{ra}$

Etant donné que la masse atomique et la composition isotopique de l'uranium sont considérées comme constantes et d'après FLEMING (15), cette dernière est

$$U \text{ 238} = 99,27 \%$$

$$U \text{ 235} = 0,72 \%$$

Les formules ci-dessus peuvent être simplifiées ainsi :

$$t \frac{206}{238} = \frac{Pb F \times A \times 239,103}{U M_{Pb}} = R_2$$

$$t \frac{207}{235} = \frac{Pb F \times 100-A \times 330,286}{U M_{Pb}} = R_3$$

Les âges calculés correspondant aux rapports R_2 et R_3 sont recueillis sur les "Tables of Geological Survey" (45).

Exemple de calcul d'âge d'un échantillon

L'échantillon est une pechblende. Elle a été finement broyée.

L'analyse chimique a été effectuée sur la solution nitrique de l'échantillon, l'uranium a été dosé par gravimétrie et par polarographie, le plomb par

volumétrie, par la dithizone et le thorium par colorimétrie sous forme de complexe thorium-thoron.

L'analyse isotopique a été effectuée sur filament de tungstène activé au silicate de zirconium. L'échantillon a été porté sur le filament sous forme d'un mélange de poudre de pechblende et d'activateur.

Résultat de l'analyse chimique :

$$\begin{aligned} \text{U} &= 70,77 \% \\ \text{Pb} &= 1,53 \% \\ \text{Th} &= 0,0028 \% \end{aligned}$$

On peut admettre que la faible teneur en thorium correspond à la quantité de descendant de l'uranium.

Le rapport isotopique mesuré à l'aide du spectromètre de masse de $\frac{207}{206}$ est égal à 0,050604.

Pourcentage de Pb radiogénique = 96,6 %

La quantité de plomb commun a été calculée d'après l'isotope 208.

L'âge chimique de l'échantillon est :

$$\frac{1,53}{70,77} - \frac{96,6}{100} = 0,02088 \quad t = 0,02088 \times 7600 = \underline{158,7 \text{ MA}}$$

Proportion des isotopes 206 et 207 :

$$206 = \frac{100}{1 + 0,050604} = \underline{95,18 \%} \quad 207 = 100 - 95,18 = \underline{4,82 \%}$$

Masse atomique du plomb radiogénique M_{ra} :

$$M_{ra} = \frac{206,039 \times 95,18 + 207,041 \times 4,82}{100} = \underline{206,044}$$

Facteur de correction entre la masse atomique du plomb radiogénique et la masse atomique du plomb commun.

$$F = \frac{M}{M_{ra}} = \frac{207,282}{206,044} = \underline{1,006}$$

Rapport $\frac{\text{Pb } \%}{\text{U } \%}$ corrigé avec le facteur de correction de la masse de plomb :

$$\frac{\text{Pb } \%}{\text{U } \%} = 0,2088 \times 1,006 = 0,21005$$

$$\text{Age } \frac{206}{238} = \frac{0,21005 \times 95,18 \times 239,103}{206,044} = 0,023276 = \underline{149,5 \text{ MA}}$$

$$\text{Age } \frac{207}{235} = \frac{0,21005 \times 4,82 \times 330,286}{206,044} = 0,16228 = \underline{154,5 \text{ MA}}$$

$$\text{Age } \frac{207}{206} = \quad \quad \quad = 0,050604 = 233^{+59} \text{ MA}$$

Tous les échantillons cités ci-dessous ont été traités et calculés de même façon que l'exemple donné ci-dessus.

CHAPITRE XIX

QUELQUES RESULTATS DE MESURES D'AGES

N° : 1/2

Origine : Ecarpière - division de Vendée

Nature : Pechblende prélevée dans la galène - 50 m

Résultats des analyses :

Composition chimique U = 70,77 %

Pb = 1,53 %

Th = 0,002

Rapport isotopique: $\frac{207}{206} = 0,050604$

206 = 95,18 %

207 = 4,82 %

Plomb radiogénique X = 96,6 %

Masse atomique du Pb Mra = 206,044

AGES en MA

Chimique $158,7 \frac{206}{238} = 149,5 \pm 03$; $\frac{207}{235} = 154,5 \pm 3$; $\frac{207}{206} = 233 \pm 59$

N° 2/18

Origine : Brugeaud - division de la Crouzille

Nature : Pechblende

Résultats des analyses :

Composition chimique : U = 69 %

Pb = 1,44 %

Th = 0,00161

Rapport isotopique : $\frac{207}{206} = 0,050435$

206 = 94,85 %

207 = 5,15 %

Plomb radiogénique : X = 99,5 %

Masse atomique : Mra = 206,090

AGES en MA

Chimique : $157,8 \frac{206}{238} = 147 \pm 0,3$; $\frac{207}{235} = 163,5 \pm 37$; $\frac{207}{206} = 223,5 \pm 59$

N° 3/1

Origine : Margnac - division de la Crouzille

Nature : Pechblende prélevée au niveau - 145 m

Résultats des analyses : Composition chimique

U = 58 %

Pb = 1,75 %

Th = 0,0011

Rapport isotopique

$\frac{207}{206} = 0,051636$

207 = 4,9 %

206 = 95,1 %

Plomb radiogénique

X = 99 %

Masse atomique du Pb

Mra = 206,088

AGES en M.A.

Chimique : 227

$$\frac{206}{238} = 212,5 \pm 0,5 ; \frac{207}{235} = 217,5 \pm 4,9 ; \frac{207}{206} = 278,5 \pm 60$$

N° 4

Origine : Tenelle - division de la Crouzille

Nature : Pechblende

Résultats des analyses :

Composition chimique

U = 54,6 %

Pb = 0,92 %

Th = 0,0012 %

Rapport isotopique

$\frac{207}{206} = 0,056097$

206 = 94,7 %

207 = 5,3 %

Plomb radiogénique

X = 94,7 %

Masse atomique du Pb

Mra = 206,089

AGES en M.A.

Chimique : 113,9

$$\frac{206}{238} = 107,2 \pm 0,2 ; \frac{207}{235} = 124 \pm 2,8 ; \frac{207}{206} = 468 \pm 63$$

N° 5

Origine : Margabal près d'Entraygues (Aveyron)

Nature : Autunite

Résultats des analyses

Composition chimique :

U =

Pb =

Th =

Rapport isotopique

$$\frac{207}{206} = 0,046253$$

$$206 = 95,58 \%$$

$$207 = 4,42 \%$$

Plomb radiogénique

$$X = 64 \%$$

Masse atomique du Pb

Mra =

AGES en M.A.

Chimique

$$\frac{206}{238}$$

$$\frac{207}{235}$$

$$\frac{207}{206} = 17$$

Remarque : L'analyse chimique n'a pas été faite faute de quantité suffisante d'échantillons.

N° 6

Origine : Margabal près d'Entraygues (Aveyron)

Nature : Chalcopite

Résultats des analyses :

Composition chimique

U = 49 %

Pb = 0,015 %

Th =

Rapport isotopique

$$\frac{207}{206} = 0,046029$$

$$206 = 95,6$$

$$207 = 4,4$$

Plomb radiogénique

$$X = 83,5 \%$$

Masse atomique du Pb

$$Mra = 206,083$$

AGES en M.A.

Chimique : 1,95

$$\frac{206}{238} = 17$$

$$\frac{207}{235} = 18$$

$$\frac{207}{206} = 5$$

N° 7

Origine : Crozant (Creuse)

Nature : Autunite

Résultats des analyses :

Composition chimique	U = 38,75 %
	Pb = 0,28 %
	Th =
Rapport isotopique	$\frac{207}{206} = 0,044117$
	206 = 95,75 %
	207 = 4,23 %
Plomb radiogénique	X = 61,5 %
Masse atomique du Pb	Mra = 206,083

AGES en M.A.

Chimique : 33,75

$$\frac{206}{238} = 32,3 \pm$$

$$\frac{207}{235} = 30,7 \pm 1$$

$$\frac{207}{206} < 1$$

N° 8

Origine : Crozant -(Creuse)

Nature : Chalcocite

Résultats des analyses :

Composition chimique	U = 48,1 %
	Pb = 0,17 %
	Th =
Rapport isotopique	$\frac{207}{206} = 0,044557$
	206 = 95,73 %
	207 = 4,27 %
Plomb radiogénique	X = 60 %
Masse atomique	Mra = 206,082

AGES en M.A.

Chimique : 16

$$\frac{206}{238} = 15,5$$

$$\frac{207}{235} = 15$$

$$\frac{207}{206} < 1$$

N° 9

Origine : Crozant (Creuse)

Nature : Autunite

Résultats des analyses :

Composition chimique	U = 38,71 %
	Pb = 0,35 %
	Th =
Rapport isotopique	$\frac{207}{206} = 0,044670$
	206 = 95,72 %
	207 = 4,28 %
Plomb radiogénique	X = 63 %
Masse atomique du Pb	Mra = 206,082

AGES en M.A.

Chimique 43,3

$$\frac{206}{238} = 44,7 \pm 0,1 ; \quad \frac{207}{235} = 39,7 \pm 1 ; \quad \frac{207}{206} < 1$$

N° 10

Origine : Crozant (Creuse)

Nature : Chalcopite

Résultats des analyses :

Composition chimique	U = 47,37 %
	Pb = 0,15 %
	Th =
Rapport isotopique	$\frac{207}{206} = 0,044378$
	206 = 96,29 %
	207 = 3,71 %
Plomb radiogénique	X = 63 %
Masse atomique du Pb	Mra = 206,076

AGES en M.A.

Chimique 15,2

$$\frac{206}{238} = 14 \pm 0,2 \quad \frac{207}{235} = 14,6 \pm 0,3 \quad \frac{207}{206} < 1$$

N° 11

Origine : Les Pierres Plantées

Nature : Oxydes noirs

Résultats des analyses :

Composition chimique	U = 26,1 %
	Pb = 0,4 %
	Th = 0,00014
Rapport isotopique	$\frac{207}{206} = 0,0385$
	206 =
	207 =
Plomb radiogénique	X = 25,15 %
Masse atomique du Pb	Mra = 206,076

AGES en M.A.

Chimique 29

$$\frac{206}{238} = 28 \pm$$

$$\frac{207}{235} = 23,5$$

$$\frac{207}{206} = < 1$$

N° 12

Origine : Zynne mary Petit Crique (Guyane)

Nature : Zircon

Résultats des analyses :

Composition chimique	U =
	Pb =
	Th =
Rapport isotopique	$\frac{207}{206} = 0,1176$
	206 =
	207 =
Plomb radiogénique	X =
Masse atomique du Pb	Mra =

AGES en M.A.

Chimique

$$\frac{206}{238}$$

$$\frac{207}{235}$$

$$\frac{207}{206} = 1950 \pm 51$$

N° 13

Origine : Crique OA (Mana) Guyane

Nature : Colombo Tantalite

Composition chimique

U =

Pb =

Th =

Rapport isotopique

$$\frac{207}{206} = 0,1270$$

AGES en M.A.

$$\frac{207}{206} = 2090 \pm 94$$

N° 14

Origine : Belle Etoile (Mana) Guyane

Nature : Colombo Tantalite

Composition chimique

U =

Pb =

Th =

Rapport isotopique

$$\frac{207}{206} = 0,1284$$

AGES en M.A.

$$\frac{207}{206} = 2110 \pm 95$$

TABLEAU RECAPITULATIF DES RESULTATS

Ages en millions d'années

Nos	Origines	Natures	Ages en millions d'années			
			chimique	$\frac{206}{238}$	$\frac{207}{235}$	$\frac{207}{205}$
1	Ecarpière	Pechblende	158,7	$149,5 \pm 03$	$154,5 \pm 3$	233 ± 59
2	Brugeaud	"	157,8	$147 \pm 0,3$	$163,5 \pm 3,7$	$223,5 \pm 59$
3	Magnac	"	227	$212,5 \pm 0,5$	$217,5 \pm 4,9$	$278,5 \pm 60$
4	Tenelle	"	113,9	$107,2 \pm 0,2$	$124 \pm 2,8$	468 ± 63
5	Margabal	Autunite				17
6	Margabal	Chalcolite	1,95	1,7	1,8	5
7	Crozant	Autunite	33,75	$32,3 \pm 0,1$	$30,7 \pm 1$	> 1
8	"	Chalcolite	16	$15,5 \pm 0,1$	15 ± 1	> 1
9	"	Autunite	43,3	$44,7 \pm 0,1$	$39,7 \pm 1$	> 1
10	"	Chalcolite	15,2	$14 \pm 0,02$	$14,6 \pm 0,3$	> 1
11	Les Pierres plantées	Oxydes noirs	28	$23,5 \pm 0,1$	$23,5 \pm 0,5$	> 1
12	Guyane	Zircon				1950 ± 91
13	"	Colombo Tant.				2090 ± 94
14	"	Colombo tant.				2110 ± 95

CONCLUSIONS GENERALES

Des différentes expériences effectuées au cours de cette étude sur l'activation des filaments, on peut tirer les conclusions suivantes :

1°) L'activation est un phénomène de surface active dû à la texture spongieuse.

2°) L'ionisation de l'échantillon se produit à l'intérieur des cavités de la couche d'activateur qui couvre le filament.

3°) L'activateur doit remplir les conditions suivantes :

- avoir une texture spongieuse,
- être réfractaire,
- être mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Les gelées calcinées et les substances hydratées perdant une certaine quantité d'eau cristalline au cours de leur calcination sont capables de servir comme activateurs.

4°) L'acide phosphorique assure généralement une bonne adhérence entre l'activateur et le filament.

5°) L'ionisation effectuée à l'aide de l'activateur se produit à une température beaucoup plus basse que la température nécessaire pour la thermoionisation habituelle du même élément. Ce fait est très avantageux dans de nombreux domaines de mesures spectrométriques.

6°) L'utilisation d'un activateur ne change pas la composition isotopique de l'élément examiné.

7°) L'activation assure une émission du courant ionique intense et stable, ainsi il permet l'analyse isotopique directe des échantillons très pauvres (par exemple, 0,1 μ g de Pb dans l'échantillon suffit pour l'analyse isotopique).

B I B L I O G R A P H I E

- (1) - ALLEN J.S. - Phys. Rev. v.55, p. 966 (1939).
- (2) - ASTON F.W. - Phil. Mag. v.38, p. 707 (1919).
- (3) - AKISHIN P.A. - PANCHENKOV G. - VASILIEV N.N. - NIKITIN G.I. -
Zh. Fiz Khim. U.R.S.S. v.30, p. 1387 (1956).
- (4) - AKISHIN - NIKITIN - PANCHENKOV - Geochimie U.R.S.S., p. 425 (1957).
- (5) - BAKER R. - Jour. Opt. Soc. Am. 28-55, (1938).
- (6) - BEYNON J.H. - Mass spectrometry and its applications to organic Chemistry.
Elsevier. Publ. Comp. (1960).
- (7) - BURR J.G. - Phys. Chem. v.61, p. 1477 (1957).
- (8) - CROUCH E.A. - Users' Conference on thermal ionisation. Manchester (1960).
- (9) - CRAIG R.D., ERROCK G.A. - WALDROM J.D. - Advance in mass spectrometry.
Pergamon Press London (1959).
- (10) - DEMPSTER A.J. - Phys. Rev. v.11, p. 316 (1918).
- (11) - DEMPSTER A.J. - Phys. Rev. v.18, p. 415 (1921).
- (12) - DEMPSTER A.J. - Nature v.135, p. 542 (1953).
- (13) - DURAND G. - Compte rendu Acad.Sci. 250 (1960).
- (14) - DURAND G. - LAY C. - Compte rendu Acad Sci. 251 (1960).
- (15) - FLEMING E.H. - GHIORSO A. - CUNNINGHAM B.B. - Phys. Rev. v.88, p. 642-
652, (1952).
- (16) - FROST D.C. - DOWEL C.A. - Eight. Annual Meeting A.S.T.M. Committee E. 14,
Mass Spectro (1960).
- (17) - GEHRKE E. - REINENHEIM O. - Verhandl. Deut. Phys. Ges. v.8, p. 559
(1906).
- (18) - GORDON B.M. - FRIEDMANN L. - Phys. Rev. v.108, p. 1053 (1957).
- (19) - HERZOG R. - MARMO F.J. - Chem. Phys. v.27, p. 1053 (1957).
- (20) - HOLMES A. - Natl. Research Council Bull. v.80, p. 124-459 (1931).

- (21) - INGRAM M. - CHUPKA W.A. - Rev. Sci. Instr. 24 p. 518 (1953).
- (22) - INGRAM M. - GOMER R.J. - Chem. Phys. 13, p. 589 (1954).
- (23) - INOUE - Nippon Kagaku Zasshi 77, p. 1249 (1956).
- (24) - JAMES J.A. - WILLIAMS J.L. - Advance in Mass Spectrometry Pergamon Press London (1959).
- (25) - KEEVIL N.B. - Am. Jour. Sci. 237, p. 185-214, (1939).
- (26) - KENDALL B.R. - Rev.Sci.Instr. 29, p. 1089, (1958).
- (27) - KOSZTOLANYI K. - C.R.A.S. 257, p. 189-190 (1963).
- (28) - KOVARIK A.F. - Natl. Research Council Bull. 80, p. 73-123, (1931).
- (29) - LANGMUIR J. - KINGDON V.H.- Proc. Roy. Soc. London 107, p. 61, (1925).
- (30) - LAY C. - Dipl. d'Etudes Sup. de Sci. Nat. Nancy (1960).
- (31) - LOSSING F.P. - TANAKA I. - J. Chem. Phys. 25, p. 1031 (1956).
- (32) - MATTAUCH J. - Phys. Rev. 50, p. 617-1089 (1936).
- (33) - MAURITZ B. - WENDL A. - Asvanytan. Kir. M. Egyetemi Nyomda Budapest (1942).
- (34) - MELTON C.E. - RUDOLPH P.S. - J. Chem. Phys. 30, p. 847 (1959).
- (35) - MEISELS G. - HAMIL W. - WILLIAMS R. - J. Phys.Chem. 61, p. 1456 (1957).
- (36) - MULLER E.W. - Ergeb exakt Naturw. 27, p. 290 (1953).
- (37) - NIER A.O. - Rev. Sci. Instr. 11 p. 212 (1940).
- (38) - PALMER G.H. - AITKEN - Symp. Applied Mass. Spectr. Inst. of Petrole, London p. 47 (1953).
- (39) - PALMER G.H. - Electromagnetically enriches Isotopes and Mass Spectrom.
- (40) - PANCHENKOV G.M. - AKISHIN P.A. - VASILJEV N.N. - NIKITIN G.T. - Zh. Fiz. Khim U.R.S.S. XXX p. 1387 (1956).
- (41) - ROBINSON C.F. - CHARKEY A.G. - Rev. Sci. Instr. 29, p. 250 (1958).
- (42) - SCHAEFFER O.A. - J. Zehringen Z. Naturforschung 13 a, 346 (1958).
- (43) - SENFTLE F.E. - FARLEY T.A. - LAZAR N. - Phys. Rev. v. 104, p. 1629 (1956).

- (44)-- SENFTLE F.E. - STRIEFF L. - CUTTITTA - FRANC - KURODA P.K.
Geochim. cosmoch. Acta 11 p. 189-193 (1957).
- (45) - STIEFF L.R. - STERN T.W. - SEIKI OSHIRO - SENFTLE F.E. - Tables for
the calculation of Lead Isotope Ages. U.S.A. Gov. Print. Off.
Washington (1959).
- (46) - SULLIVAN W.H. - Trilinear chart of nuclides. U. S. Government Printing
Office Washington 25. D.C. (1957).
- (47) - TILTON G.P. - PATTERSON C. - BROWN H. - HAYDER R. - HESS D.C.
- (48) - LARSEN E. - Bull. Geol. Soc. Am. v.66 p. 985-1131 -(1955).
- (49) - THOMSON J.J. - Rays of positive Electricity Longmans Green Co. London
(1913).
- (50) - WATANABE K. - INN E.C. - J. of Opt. Soc. Am. 43, p. 32 (1953).
- (51) - WEIERSHAUSEN - Advance in Mass Spectrometric p. 120
Pergamon Press. London (1959).
- (52) - YUASA T. - NIPPON - Nippon Kagaku Zasshi è, 996-1003 (1958).
- (53) - ZUK W. - Ann. U. Mariae Curie SKLODOSWKA A.A.T. v. 11, p. 21 (1956).
- (54) - ZYKOV S.I. - STUPNIKOVA N.I. - Geokhimiya p. 430-439 (1957).

Impersonnelles :

- (55) - Charte of Nuclides . General Electric Comp. 5e Edit. (1956).
- (56) - Description Technique du Spectromètre de Masse CH Atlas W. Bremen.
- (57) - Handbook of Chemistry and Physics 3e Edition. Chemical Rubbert Publi-
shing. C.O. Cleveland.
- (58) - Mass Spectral Data American Petroleum Inst. Research Project 44.

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

Détermination de la teneur en uranium et en plomb des zircons
par la méthode de dilution isotopique.

Vu et approuvé,

NANCY, le 2 mars 1964

Vu et permis d'imprimer :

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

Le Recteur de l'Académie de Nancy

NANCY, le 3 mars 1964

M. ROUBAULT

P. IMBS

